

[Reference 4 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Laid-Open Japanese Patent Application S61-069758 A

Laid-Open Date: April 10, Year of Showa-61 (1986)

Int. Cl.4: C07D207/404, C10L1/22, C10M133/16

Number of Inventions: 7 (Gazette in total 39 pages)

Title of Invention: MODIFIED SUCCINIMIDES

Japanese Patent Application S60-160021

Filing Date: July 19, Year of Showa-60 (1985)

Priority: (31) 632777, (32) July 20, 1984, (33) US

Inventors: Robert H. Wollenberg, Frank Plavac, Timothy R. Erdman (all of US)

Applicant: Chevron Research Co.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-69758

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月10日

C 07 D 207/404

C 10 L 1/22

C 10 M 133/16

7242-4C

6683-4H

2115-4H※審査請求 未請求 発明の数 7 (全39頁)

⑮ 発明の名称 変性こはく酸イミド

⑯ 特 願 昭60-160021

⑰ 出 願 昭60(1985)7月19日

優先権主張 ⑱ 1984年7月20日 ⑲ 米国(US) ⑳ 632777

㉑ 発 明 者 ロバート エツチ・ウ アメリカ合衆国カリフォルニア州サン ラファエル, ミノ  
オレンバーグ ー コート 20

㉒ 発 明 者 フランク プラバツク アメリカ合衆国カリフォルニア州ノバト, エツチ レーン  
152

㉓ 発 明 者 テイモシイ アール・ アメリカ合衆国カリフォルニア州サン ラファエル, ラス  
アードマン コリンダス ロード 760

㉔ 出 願 人 シェブロン リサーチ アメリカ合衆国カリフォルニア州サンフランシスコ マー  
コンパニー ケット ストリート 555

㉕ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

変性こはく酸イミド

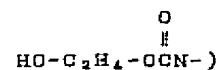
2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(2) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロカルビル基が炭素原子を2乃至20個含む特許請求の範囲第1項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(3) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基がヒドロキシ基を1乃至6個含む特許請求の範囲第2項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(4) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基が2-ヒドロキシエチルカーバメート(例えば、



である特許請求の範囲第3項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(5) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(6) 前記ヒドロカルビル オキシカルボニルのヒドロカルビル基が炭素原子1乃至20個を含む特許請求の範囲第5項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

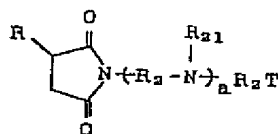
(7) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(8) 前記ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルのポリ(オキシアルキレン)が2乃至30個のC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>オキシアルキレン単位を含む特許請求の範囲第7項に記載のポリアミノアル

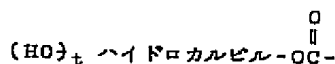
ケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(9) 前記アルケニルまたはアルキル基部分が  $C_{20} \sim C_{100}$  アルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第1、5または7項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

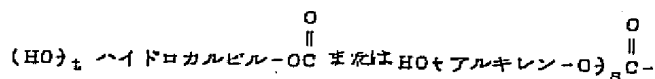
(10) 式：



(式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基； $R_{21}$ は水素、炭素原子1乃至6個の低級アルキル、炭素原子1乃至6個の低級ヒドロキシアルキル；



(式中、 $t$ は0乃至3の整数であり、またハイドロカルビル基は炭素原子2乃至20個のハイドロカルビル基)；および



である)である)のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(11) Rが炭素原子20乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第10項の化合物。

(12)  $R_2$ が炭素原子2乃至6個のアルキレンである特許請求の範囲第10項の化合物。

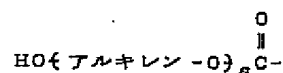
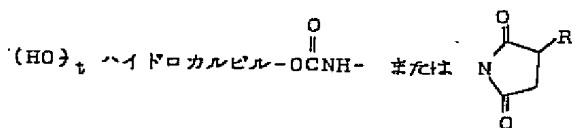
(13)  $a$ が1乃至6の整数である特許請求の範囲第12項の化合物。

(14)  $R_{21}$ が

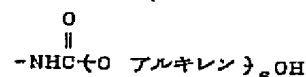
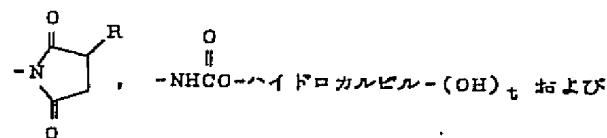


で $t$ が1である特許請求の範囲第13項の化合物。

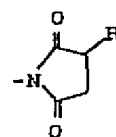
(15) Tが



(式中、アルキレン-Oは $C_2 \sim C_6$ のオキシアルキレンで $s$ は2乃至20の整数)であり、 $a$ は0乃至10の整数で；Tは $-NH_2$ ，



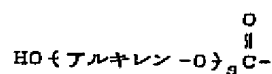
(式中、R、ハイドロカルビル、アルキレン、 $s$ および $t$ は前に定義した通りで、ただしTが $-NH_2$ または



ならば $a$ はゼロでなく、少なくとも $R_{21}$ の一つは

である特許請求の範囲第14項に記載の化合物。

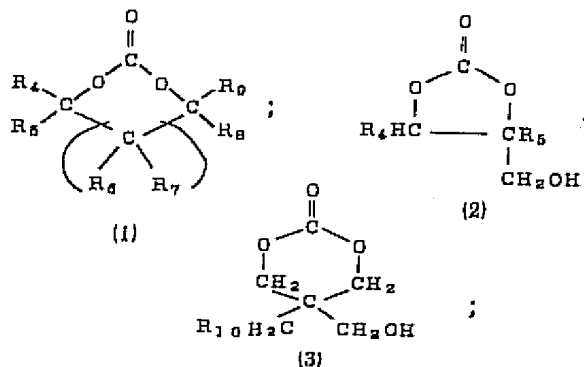
(16)  $R_{21}$ が

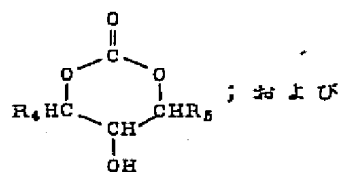


である特許請求の範囲第13項に記載の化合物。

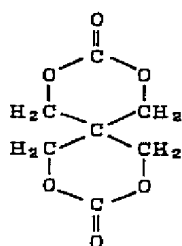
(17) 少なくとも一個の第一または第二アミンを含むアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを環式カーボネートと反応させるに足る温度で反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

(18) 環式カーボネートが





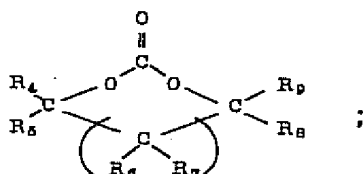
(4)



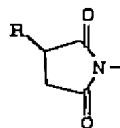
(5)

(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は水素または炭素原子1～2個のアルキルから独立的に選ばれ； $R_{10}$  はヒドロキシまたは水素で；また  $n$  は0乃至1の整数) から成る群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

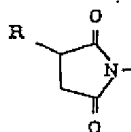
例 環式カーボネートが



(式中、 $R$  は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基で； $R_2$  は炭素原子2乃至10個のアルキレンで； $R_3$  は水素または炭素原子1乃至6個の低級アルキルで； $a$  は0乃至10の整数で；また  $W$  は  $-\text{NH}_2$  または基：



(式中  $R$  は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基である) を代表する) を環式カーボネートと反応させること、ただし、 $W$  が



ならば  $a$  はゼロでなく、 $R_3$  の少なくとも一つが水素であることを特徴とする方法によつて調製される製品。

である特許請求の範囲第18項に記載の方法で調製される製品。

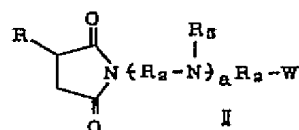
例  $n$  がゼロで  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  が水素で、また  $R_9$  は水素またはメチルである特許請求の範囲第19項に記載の方法で調製される製品。

例 反応が0°乃至250°Cで行われる特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

例 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性置換に対する環式カーボネートのモル荷が約0.2:1乃至約10:1である特許請求の範囲第21項に定義される製品。

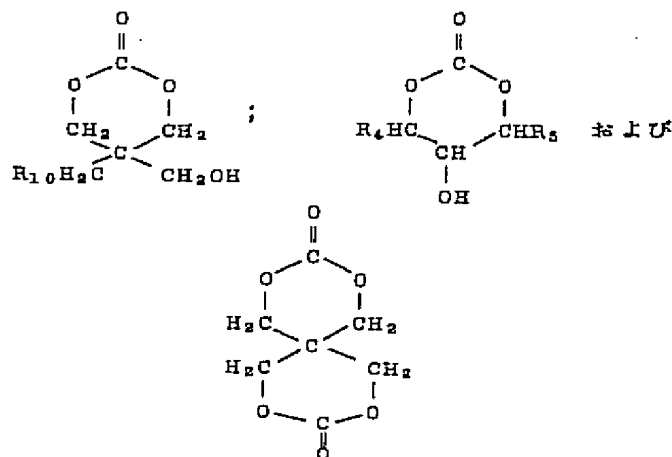
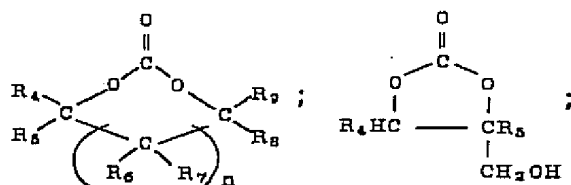
例 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性置換に対する環式カーボネートのモル荷が約2:1である特許請求の範囲第22項に定義の製品。

例 式II:



例  $R$  が炭素原子12乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第24項に定義される製品。

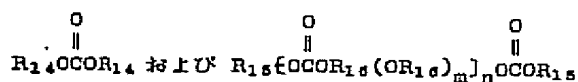
例 環式カーボネートが、



(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は水素または1乃至2個の炭素原子のアルキル基から独立的に選ばれ； $R_{10}$  は水素かヒドロキシであり；また $n$ は0乃至1の整数)より成る基から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第25項に記載の製品。

④ ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに反応を起させるに十分な温度で直鎖モノ-またはポリカーボネートと接触させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

⑤ 前記直鎖モノ-またはポリカーボネートが



(式中、 $R_{14}$  は独立に炭素原子1乃至20個のヒドロカルビルで； $R_{15}$  は炭素原子1乃至20個のヒドロキシヒドロカルビルで； $R_{16}$  は炭素原子1乃至20個の2価のヒドロカルビル基で； $m$ は1乃至10の整数であり；また $n$ は1乃至300の整数である)から成る基から選ばれるこ

に分散性を賦与するに有効な量より成ることを特徴とする潤滑油組成物。

③ 潤滑粘度を有する少量の油と、特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物大部分より成ることを特徴とする潤滑油凝縮物。

④ ガソリン範囲の沸点の炭化水素、および特許請求の範囲第1、4、5、6、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物10乃至10,000 ppmから成ることを特徴とする燃料組成物。

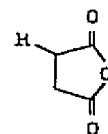
⑤ 30乃至90重量パーセントの不活性安定親油性有機溶媒と10乃至70重量パーセントの特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物とから成ることを特徴とする燃料凝縮物。

⑥ (a)反応を起させるに十分な温度でアルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと接触させること、(b)次いで反応を起させるに十分な温度で上記(a)の生成物と環式カーボネートとを接触

とを特徴とする特許請求の範囲第27項の方法によつて調製される製品。

⑦ 反応が0°乃至250°で行われる特許請求の範囲第28項の方法によつて調製される製品。

⑧ 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、および27項のいずれかに定義される化合物を



(式中、 $R$ は炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル)と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

① 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、27および30項のいずれかに定義される化合物をホウ酸と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

② 潤滑油粘度を有する油および特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに定義される化合物

させることよりなることを特徴とする特許請求の範囲第17項の変性こはく酸イミドの連続調製方法。

③ アルケニルまたはアルキル基が炭素原子約10乃至300個を含むポリオレフィン重合体から誘導されることを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の方法。

④ ポリアミンがアミン窒素原子2〜12個および炭素原子2〜24個を含むポリアルキレンポリアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第37項に記載の方法。

⑤ 環式カーボネートがエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第38項に記載の方法。

### 5. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

#### (1) 発明の分野

本発明は潤滑油中の分散剤および/または清浄剤(洗浄剤)として有用である添加剤に関する。

特に、本発明はこはく酸イミドのアミノ基窒素の

一個以上がハイドロカルビルカーバメート、ヒドロキシヒドロカルビルカーバメートまたはヒドロキシポリオキシアルキレンカーバメートに転換されたポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに向けられている。本発明の変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられると改良された分散特性および／または清浄特性を有することが見出されてきている。これら変性こはく酸イミドはまた燃料中の清浄剤および／または分散剤として有用である。

## (2) 従来技術

アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは従前からアルキレンオキシドで変性され、そのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ誘導体が製造されてきた。これらアルキレンオキシド処理のこはく酸イミドは潤滑油に対する添加物として教示されている(米国特許第3,373,111号および第3,367,943号参照)。米国特許第2,991,162号には、N-アルキルプロピレンジアミンをエチレンカーボネートと反応させカーバメートと尿素

は脂肪族アミン、ポリマー置換こはく酸および脂肪族モノカルボキシル酸から調製される製品を開示している。しかしこれらの特許には、本発明のやり方でこれらポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸を変性するという教示はなされていない。

## 発明の要旨

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを変性させて、ポリアミノ基の一つ以上の置基がハイドロカルビルオキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを作ることができることが今見出された。これら変性こはく酸イミドは燃料または油に用いられる改良された分散剤および／または清浄剤である。従つて本発明はまた、潤滑性の粘度を有する油を主とし、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを含み、分散性および／または清浄性を提供するに十

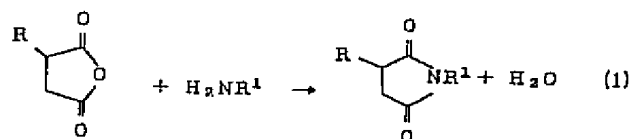
化合物より成る二成分系清浄剤添加物を生成させることによつて得られるガソリン用気化器清浄剤添加剤が開示されている。米国特許第3,652,240号にはアミノ-アミドとエチレンカーバメートとの反応によつて生成されたカーバメートである炭化水素燃料用気化器清浄剤添加剤が開示されている。キャロル(Carol)らの米国特許第4,460,381号は燃料安定剤としてモノ-またはビス-こはく酸イミドの修酸誘導体を開示している。キャロルらの米国特許第4,482,464号はグリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸および2', 2'-ビス-ヒドロキシ-メチルプロピオン酸から選択されるヒドロキシアルキレンカルボキシル酸で処理することによつて変性されたこはく酸イミドを開示している。米国特許第4,482,464号のこれら変性こはく酸イミドは潤滑油添加剤として開示されている。米国特許第4,490,154号はアルケニルサクシニルポリグリコールカーボネートエステル含有の燃料を堆積物制御添加剤として開示している。米国特許第3,216,936号

分な潤滑油組成物にも関する。

本発明の他の組成的画は、大部分はガソリンまたはジゼル油範囲で沸騰する炭化水素であり、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを含み、分散性および／または清浄性を与えるに十分な燃料組成物である。

## 本発明の詳細な説明

本発明の変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドから調製される。次にこれらの物質はアルケニルまたはアルキル無水こはく酸を下記反応(1)：



(式中、Rは10乃至300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキル基で、R<sup>1</sup>はポリアミノ基の残基である。)に示されるポリアミンと反応さ

せて調製される。

一般にこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は10乃至300個の炭素原子である。本発明の変性こはく酸イミドは炭素原子20個未満のアルケニルまたはアルキル基に対しても良好な清浄特性を有するが分散性はアルケニルまたはアルキル基が少なくとも炭素原子20個である時に増強される。従つて、好ましい態様においてはこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は少なくとも炭素原子20個である。

本発明に用いられ得るこれらアルケニル又はアルキルこはく酸イミドは数多くの参考文献に開示されており、当技術分野において周知である。こはく酸イミドの基本的型態と「こはく酸イミド」なる術語の周辺の関連物質は、米国特許第2,992,708号；第3,018,291号；第3,024,237号；第3,100,673号；第3,219,666号；第3,172,892号および第3,272,746号に告示されており、それらの開示するところを本明細書中に参考として引用す

ル誘導体を生成する。別法としては、アルケニル置換無水こはく酸は本明細書中に参考として全部引用されている米国特許第4,388,471号および第4,450,281号に記載のように調製することができる。

無水マレイン酸との反応に用いられるポリオレフィンポリマーは例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびペンテンのC<sub>3</sub>乃至C<sub>8</sub>モノ-オレフィンを主とする重合体である。この重合体はポリイソブチレンのような単独重合体でも、エチレンとプロピレン、ブチレン、またイソブチレン、などの共重合体のような、2個以上のオレフィンの共重合体でもよい。他の共重合体は、例えば1乃至20モル%の少ない方の量のコポリマー単量体がC<sub>3</sub>乃至C<sub>8</sub>非共役ジオレフィン、例えばイソブチレンとブタジエンのコポリマーまたはエチレン、プロピレンと1,4-ヘキサジエンなどのコポリマーであるものを包含する。

ポリオレフィン重合体、すなわち且で示されるアルケニルまたはアルキル基部分は通常約10乃

る。「こはく酸イミド」なる語はアミド、イミドおよびこの反応によつてまた生成されるアミジン種の多くを包含するものと当技術分野では理解されている。しかし主な生成物はこはく酸イミドであり、この語は上記反応(1)に示されるようなアルケニル置換こはく酸またはその無水物とポリアミンとの反応の生成物を意味するものとして、一般には受け入れられて来ている。本明細書中に用いられているように、この用語に含まれているのはアルケニルまたはアルキルモノ-、ビス-こはく酸イミドおよび他の高次同族体である。

#### A (1) 無水こはく酸

ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応によるアルケニル置換無水こはく酸の調製は、例えば米国特許第3,018,250号および第3,024,195号に記載されている。このような方法は、ポリオレフィンと無水マレイン酸との熱反応および塩素化ポリオレフィンのようなハロゲン化ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応を包含する。アルケニル置換無水こはく酸の還元は対応するアルキ

至200個の炭素原子を含む。さらにより望ましくは12個乃至100個の炭素原子であり、最も望ましくは20~100個の炭素原子ではあるが。

オレフィンポリマーの特に望ましい群はポリブテンより成りこれらは一つ以上の1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの重合によつて調製される。特に望ましいのは、イソブテン誘導の単位を実質的な比率で含有するポリブテンである。ポリブテンは少量のブタジエンを含有してもよいがブタジエンはポリマーに用いてもよく、用いなくてもよい。ポリマー中の単位の80%、望ましくは少なくとも90%をイソブテンが含有していることが最も多い。これらのポリブテンは当業者には周知の、商業的に容易に入手可能な物質である。これらの物質に関する開示は例えば米国特許第3,215,707号、第3,231,587号、第3,515,669号および第3,579,450号に見出され、又米国特許第3,912,764号にも同様に見出される。上記の特許は好適なポリブテンを開示するものとして参考として本明細書中に入れ

るものとする。

ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応に加えて他の多くのアルキル化炭化水素がアルケニル無水こはく酸を製造するために無水マレインと一緒に同様に用いることができる。他の好適なアルキル化炭化水素は環式、直鎖式、側鎖式および内部またはアルファ-オレフィンで100~4,500の範囲の分子量のものを包含する。または200~2,000の範囲の分子量のものがより望ましい。例えば、パラフィンロウの熱分解から得られるアルファ-オレフィンがそうである。これらオレフィンには長さが炭素原子5~20個の範囲であるのが一般的である。アルファ-オレフィンの他の源はエチレン成長プロセスであり、この場合偶数の炭素数のオレフィンが得られる。オレフィンの他の源はジ-グラ-触媒のような適当な触媒上でのアルファ-オレフィンの二量体比による。内部オレフィンではシリカのような好適な触媒上でアルファ-オレフィンを異性化することによつて容易に得られる。

場合には、そのアミンは第一アミンか第二アミンかのいずれかでなければならない。ポリアミンは、望ましくは約1:1乃至約10:1の炭素:窒素の比を有している。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミン部分は(A)水素、(B)1乃至約10個の炭素原子のヒドロカルビル基、(C)2乃至約10個の炭素原子のアシル基、および(D)モノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび(B)と(C)との低級アルコキシ誘導体から選ばれる置換基で置換することができる。低級アルキルまたは低級アルコキシのような用語で用いられる「低級」とは1乃至約6個の炭素原子を含む基を意味する。ポリアミンの一つのアミンについている少なくとも一つの置換基は水素であり、例えばポリアミンの少なくとも一つの塩基性窒素原子は第1または第2アミノ窒素原子である。

本発明のポリアミン成分の記載に用いられているようなヒドロカルビルとは炭素と水素より成

#### A(2) ポリアミン

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは、2乃至約12個の窒素原子および2乃至約40個の炭素原子を有するポリアミンであるのが望ましい。ポリアミンは本発明に用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを製造するためにアルケニルまたはアルキル無水こはく酸と反応される。ポリアミンはこはく酸イミド当り少なくとも一つの塩基性アミンを与えるように選ばれる。ヒドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリオキシアルキレンオキシカルボニルを生成する、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの窒素の反応は第二級または第一級アミンを経て効率的に進行すると信じられているので、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン原子の少なくとも一つは第一アミンか第二アミンのいずれかでなければならない。従つて、こはく酸イミドが唯一つの塩基性アミンしか含有していない

る有機基を表わし、脂肪族、脂環式、芳香族またはこれらの組合わせ、例えばアラルキルでよい。望ましくはこのヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和物、すなわちエチレン系、アセチレン系、特にアセチレン系不飽和物を比較的に含まないものである。本発明の置換ポリアミンはN-置換ポリアミンであるのが一般的だが必ずしもその必要はない。例示的なヒドロカルビル基および置換ヒドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル、などのヒドロキシアルキル、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなどのケトアルキル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エチル、3,6,9,12-テトラ-オクタテトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシル、などの



ようなアルコキシおよび低級アルケノキシアルキルを包含する。前述の(C)置換基のアシル基とはプロピオニル、アセチルなどのようなものである。より望ましい置換基は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキルである。

置換ポリアミンにおいては、置換基はそれを受容可能などんな原子にも見出される。置換原子、例えば置換窒素原子は幾何学的に非等価であるのが一般的で、その結果、本発明にその適用を見出す置換アミンは置換基が等価および/または非等価原子に位置しているモノ-またはポリ置換ポリアミンの混合物であつてよい。

本発明にその適用を見出す、より望ましいポリアミンはアルキレンジアミンを含むポリアルキレンポリアミンであり、例えばアルキル置換ポリアルキレンポリアミンのような置換ポリアミンを包含する。望ましくはアルキレン基は2乃至6個の炭素原子を含有し、窒素原子の間に2乃至3個の炭素原子があるのが好ましい。そのような基はエチレン、1, 2-プロピレン、2, 2-ジメチル

た前述の(A)、(B)、(C)および(D)から選ばれた基で置換されたものでもよい。複素環は2-メチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1, 2-ビス-(N-ピペラジニル)エタン、およびN, N'-ビス(N-ピペラジニル)ピペラジン、2-メチルイミダゾリン3-アミノピペラジン、2-アミノピロリジン、2-(3-アミノエチル)-3-ピロリン、3-アミノピロリジン、N-(3-アミノプロピル)-モルフォリンなどのようなピペラジン類によつて例示される。複素環のうち、ピペラジン類が所望のものである。

本発明の化合物を生成するために用いることができる典型的なポリアミンは以下のものを包含する。すなわち：

エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1-3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノプロピレンジアミン、N-(ベータアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータアミノエ

-プロピレン、トリメチレンなどで例示される。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジ(トリ-メチレン)トリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、およびペンタエチレンヘキサミンを包含する。そのようなアミンは側鎖ポリアミンおよび前述の置換ポリアミンのような異性体にもわたり、ヒドロカルビル-置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレンポリアミンのうち2~12個のアミン窒素および2~24個の炭素原子を含むものが特に望ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキレンポリアミンが最も望ましく、特に低級ポリアルキレンポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジプロピレントリアミンなどがそうである。

ポリアミン成分はまた複素環式ポリアミン、複素環式置換アミンおよび置換複素環式化合物を含んでいてよいが、この時複素環は酸素および/または窒素を含む1以上の5~6員環より成る。このような複素環は飽和または不飽和でもよく、ま

チル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータアミノエチル)-イミダゾリドン-2, N-(ベータシアノエチル)エタン-1, 2-ジアミン、1, 3, 6, 9-テトラアミノオクタデカン、1, 3, 6-トリアミノ-9-オクタデカン、N-(ベータアミノエチル)ジエタノールアミン、N-メチル-1, 2-プロパン-ジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]-エタノール。

好ましいポリアミンの他の群はプロピレンアミン、(ビスアミノプロピルエチレンジアミン)である。プロピレンアミンはアクリロニトリルとエチレンアミン、例えば式 $H_2N(CH_2CH_2NH)_zH$ (式中、 $z$ は1乃至5の整数)を有するエチレンアミンとの反応および引続いて行なわれる生成中間体の水素化によつて調製される。従つてエチレンジアミンとアクリロニトリルから調製される生成物は $H_2N(CH_2)_nNH(CH_2)_2NH(CH_2)_nNH_2$ となる。

多くの場合、本発明のこはく酸イミドの製造の

原料の反応物として用いられるポリアミンは単一化合物でなく、一つ以上の化合物が大部分であるが、その平均組成をもつて示されている化合物である。例えばアジリジンの重合またはシクロロエチレンとアンモニアとの反応によつて調製されるテトラエチレンペンタミンは低級および高級アミン族を両方とも、例えばトリエチレンテトラミン、置換ピペラジンおよびペンタエチレンヘキサミンを有するが、組成は主としてテトラエチレンペンタミンであり全アミン組成物の実験式もテトラエチレンペンタミンのそれに極めて近似する。最後に、本発明に用いられることは酸の調製においてはポリアミンのいろいろな窒素原子は幾何学的には等価でないが、幾つかの置換異性体が可能であり、最終製品の中に含まれるポリアミン調製方法とその反応はサイジウィック (Sidgwick) 著の「窒素の有機化学」、クラレンドンプレス (Clarendon Press)、オックスフォード (Oxford)、1966年；ノラー (Noller) 著「有機化合物の化学」、サウンダーズ (Saunders) 刊、フィラデルフィア、

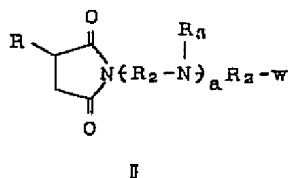
第2版、1957年；およびカーター-オスマー (Kirk-Othmer) 著の「化学技術百科 (Encyclopedia of Chemical Technology)」第2版、特に第2巻、ページ99～116に詳述してある。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを生成するポリアミンとアルケニルまたはアルキル無水こはく酸との反応は当技術分野において周知であり、米国特許第2,992,708号；第3,018,291号；第3,024,237号；第3,100,673号；第3,219,666号；第3,172,892号および第3,272,746号に開示されている。上記の特許がアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの調製を開示する参考文献として本明細書中に入れられる。

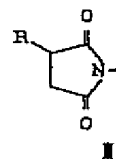
上記のように、「ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド」なる語はポリアミノアルケニルまたはアルキルモノ-とビス-こはく酸イミドとの両方を指しまたアルケニルまたはアルキルポリこはく酸イミドの高級同族体をも指すものである。ビス-および高級同族体の調製は反応

剤のモル比を制御することによつて達成することができる。例えば主としてモノ-またはビス-こはく酸イミドより成る製品はポリアミンと無水こはく酸のモル比を制御することによつて調製することができる。従つて、1モルのポリアミンが1モルのアルケニルまたはアルキル置換無水こはく酸と反応されるならば、主としてモノ-こはく酸イミドより成る製品が調製される。もし2モルのアルケニルまたはアルキル置換無水こはく酸がポリアミン1モルと反応されるならば、ビス-こはく酸イミドが調製される。高級同族体も同様に調製することができる。

本発明の方法において用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの特に望ましい族は式Ⅱ：



(式中、Rは10乃至300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキルであり、R<sub>2</sub>は炭素原子2乃至10個のアルキレンで、R<sub>3</sub>は水素、低級アルキルまたは低級ヒドロキシアルキル、aは0乃至10の整数、またwは-NH<sub>2</sub>かあるいは式Ⅲ：



(式中Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキルである)の族を代表するが、ただし、wが上記の式Ⅲの族である時には、aはゼロでなく少なくともR<sub>3</sub>の一つが水素である)によつて代表することができる。

上記に示されるように、こはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは多くの場合式Ⅱで示される平均組成を有する異なった化合物の混合物である。従つて式Ⅱにおいては、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>のそれぞれは他のR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>と同一でもよく異つていてもよい。

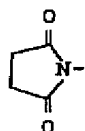
望ましくは、Rはアルケニルまたはアルキル基であり、炭素原子10乃至200個が好ましく、最も好ましくは炭素原子20乃至100個である。

R<sub>2</sub>は炭素原子2乃至6個のアルキレンであるのが望ましく、最も望ましいのはエチレンかプロピレンかである。

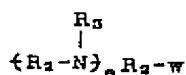
R<sub>3</sub>は水素であるのが望ましい。

aは望ましくは1乃至6の整数である。

式Ⅱにおいてもポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは三つの基本部分から成っていると便宜上見なすことができる。すなわち、アルケニルまたはアルキル部分R、式：



によつて代表されるこはく酸イミド部分、および族

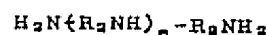


B 一つ以上の置換原子がハイドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル、またはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルと置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド

ポリアミノ部分の一つ以上の置換原子がハイドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが環式カーボネートとの反応、直鎖モノ-またはポリ-カーボネートとの反応、または好適なクロロフォーメートとの反応によつて調製することができる。なお、このハイドロカルビル基は1乃至約20個の炭素原子を含み、上記ヒドロキシハイドロカルビル基は2乃至約20個の炭素原子を含有する。ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルは好適なクロロフォーメートとの反応で生成することができる。このように作られる製品は有効な潤滑油および燃料

によつて代表されるポリアミノ部分からである。

本発明に用いられる望ましいアルキレンポリアミンは一般に式：



(式中、R<sub>2</sub>は炭素原子2乃至10個のアルキレン部分であり、aは約0乃至10の整数)によつて一般には代表される。しかし、これらアルキレンポリアミンの調製においては単一化合物が生成されず、ピペラジンのような環式複素環がアルキレンジアミンの中にある程度含まれることがある。

用分散剤浄添加剤である。

本発明のハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるハイドロカルビルは脂肪族、芳香族またはこれらの組合わせ、例えばアラルキルであり得る炭素と水素より成る有機基を指す。このハイドロカルビル基は約1乃至20個の炭素原子、望ましくは2乃至10個の炭素原子、また最も望ましくは2乃至7個の炭素原子を含有する。好適なハイドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、などのアルキル、プロビニル、イソブテニル、ヘキシニル、オクテニル、などのアルケニル、ベンジルおよび類似物のようなアラルキル、フェニル、ナフチルおよび類似物のようなアリールである。

本発明のヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるヒドロキシ置換ハイドロカルビル基は、1乃至6個のヒドロキシ基、望ましくは1乃至3個、より望ましくは1乃至2個のヒドロキシ基、そして最も望

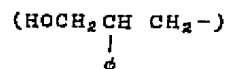
ましくは1個のヒドロキシ基を含有する炭素と酸素より成る有機基を指す。幾つかのケトンおよびアルデヒド基がこれらヒドロキシ置換ヒドロカルビルに存在していることも可能である。望ましい態様においては、このヒドロキシヒドロカルビル基はケトンやアルデヒド基を含有していない。このヒドロキシ置換ヒドロカルビル基は2乃至20個の炭素原子、望ましくは2乃至10個の炭素原子最も望ましくは2乃至7個の炭素原子を含む。好適なヒドロキシヒドロカルビル基は2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル、6-ヒドロキシヘキシル、2,3-ジヒドロキシプロピルおよび類似物のようなヒドロキシアルキルである。幾つかのヒドロキシアルキルはまた3-ヒドロキシプロピレン ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) のように「ヒドロキシアルキレン」と名付けられてもよく、上記に定義のヒドロキシアルキルなる語の中に含まれる。他の好適なヒドロキシヒドロカルビル基は3-ヒドロキシ-2-フェニルプロピル

することができる。

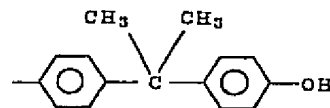
#### B(1) 環式カーボネート

こはく酸イミドの一つ以上の窒素がヒドロキシヒドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートとの反応によつて開裂される。この反応は、環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起させるに十分な温度にて行なわれる。特に、約0°C乃至約250°Cの反応温度がより望ましく、約100°C乃至200°Cの温度(乃至180°Cの温度)がより望ましく、また150°Cが最も望ましい。

反応はきれいに行なわれる。すなわち、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートはともに適当な比で混ぜ合わされ、触媒なしでもあるいは酸、塩基またはルイス酸触媒の存在のもとでもよく、次いで反応温度で撹拌される。好適な触媒は例えばリン酸、3-弗化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまた

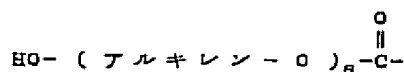


1-ヒドロキシ-4,4'-ジフェニレンジメチルメタン



および類似物のようなヒドロキシアルキルである。

本特明のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニル成分を記述するのに使われるヒドロキシポリ(オキシアルキレン)は $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ オキシアルキレン単位を2乃至30個含有するポリマーを指し、式：



(式中、アルキレンは $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルキレン基であり、 $n$ は2乃至30の整数である)によつて代表

はアルカリンカーボネートを言む。

別法としては、この反応は希釈剤中で行うことができる。例えば反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で混ぜられ、次いで反応温度で撹拌されてもよい。反応の完結後、揮発性成分を放散してよい。希釈剤が用いられる時には、それが反応物や生成する製品に不活性であることが望ましく、そして効果的撹拌を起すに十分な量だけ用いられるのが一般的である。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに含まれていることがある水は反応の前あるいはその間に反応系から共沸あるいは蒸留によつて除去してもよい。反応完結後、系は高温(100°C乃至250°C)減圧下で放散され、製品中に存在している揮発性成分を除去してよい。

上記方法の他の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンが系の前段で添加され、有機カーボネートが系のより後段で加えられる連続系である。

そのような連続系では、アルケニルまたはアル

キル無水こはく酸とポリアミンの混合がなされた後のどんな時間においても有機カーボネートを添加してよい。アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンとの混合後2時間以内に有機カーボネートが添加されるのが望ましく、それもアミンの大部分がこの無水物と反応した後のほうが望ましい。

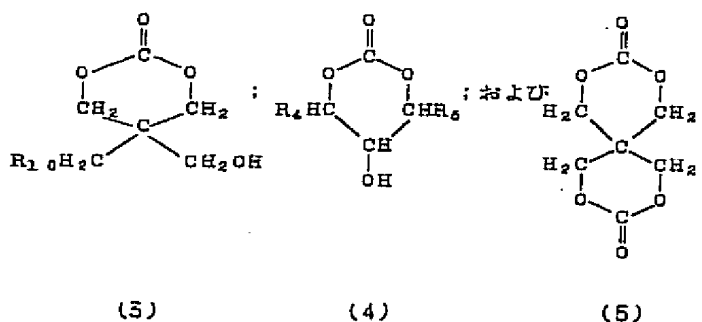
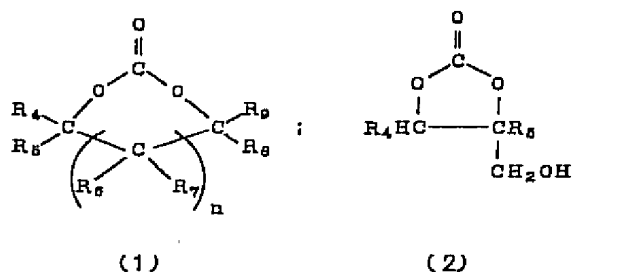
連続系では反応温度は反応効率を最大にするように調整することができる。従つて、アルキルまたはアルケニル無水こはく酸とポリアミンとの反応に用いられる温度は、この生成物を環式カーボネートと反応させるために維持している温度と同一でもあるいは異つていてもよい。このような連続系では反応温度は一般に0〜250°Cの間、望ましくは125〜200°Cの間、そして最も望ましくは150〜180°Cの間である。従つて、本発明の他の面は(4)アルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと反応させるに十分な温度で接触させること、および(b)次に上記の(a)の生成物を環式カーボネートと反応させるに十分な温度

で接触させることより成る連続法である。

本発明の方法に用いられる環式カーボネート：ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン鹽基のモル比は一般に約0.2：1乃至約10：1の範囲である。もつとも約0.5：1乃至約5：1であるのが望ましく、より望ましくは1：1乃至3：1で、また他の望ましい態様では2：1である。

この反応は一般に0.5乃至10時間で完結する。

望ましい環式カーボネートは、



(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は水素または炭素原子1〜2個の低級アルキル基から独立的に選ばれ、 $R_{10}$  は水素かヒドロキシ基であり、 $n$  は0または1の整数である)を包含する。

本発明に用いられる望ましい環式カーボネートは上記の式(1)のものである。望ましい $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は水素かメチル基である。最も望ましくは、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は $n$ が1の時には水素である。 $R_7$  は最も望ましくは水素またはメチル基であり、一方 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_9$  は $n$ がゼロの時水素である。

以下は本発明に用いられる好適な環式カーボネートの例である。すなわち

1,3-ジオキソラン-2-ワン(oxane) (エチレンカーボネート)；4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン(プロピレンカーボネート)；4-ハイドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；4-メチル-5-エチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；4-5-ジエチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；4,4-ジエチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン；1,3-ジオキササン-2-ワン；4-4-ジメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン；5,5-ジメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン；5,5-ジハイドロキシメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン；5-メチル-1,3-ジオキササン-2-ワン；4-メチル-1,3-ジオキササン-2-ワン；5-ハイドロキシ-1,3-ジオキササン-

2-ワン；5-ハイドロキシメチル-5-メチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；5，5-ジエチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；5-メチル-5-プロピル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；4，6-ジメチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；4，4，6-トリメチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン及びスピロ〔1，3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5，5'-1'，3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕。他の好適な環式カーボネートはソルビトール、グルコース、フラクトース、ガラクトースおよび類似物のような糖類から、またC<sub>1</sub>～C<sub>60</sub>オレフィンから調製のビスコナルジオールから当技術分野に既知の方法によつて調製することができる。

これら環式カーボネートの幾つかは1，3-ジオキサソラン-2-ワンまたは4-メチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワンのように商業的に入手可能である。環式カーボネートは既知の反応によつて容易に調製することができる。例えば、ホスゲンと好適なアルファアルカンジオールまたはア

ルカン-1，3-ジオールとの反応は本発明の範囲の使用に供するカーボネートを生成する。例えば本明細書中に参考として引用されている米国特許第4,115,206号のように。

同様に、本発明に有用な環式カーボネートは好適なアルファアルカンジオールまたはアルカン-1，3-ジオールと例えばジエチルカーボネートとエステル交換条件下においてエステル交換することによつて調製することができる。例えば、環式カーボネートの調製を教示するものとして本明細中に引用されている米国特許第4,384,115号および第4,423,205号を参照のこと。

本明細書に用いられている「アルファアルカンジオール」なる語は、置換位がお互いに隣接している二つのヒドロキシ置換基を有しているアルカン基を意味する。アルファアルカンジオールの例は1，2-プロパンジオール、2，3-ブタンジオールおよび類似物を包含する。

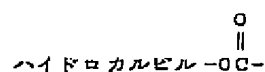
「アルカン-1，3-ジオール」なる語は置換位がベータ位置である二つのヒドロキシ置換基を

有するアルカン基を意味する。つまり、ヒドロキシ置換炭素原子の間にメチレンまたは置換メチレン基部分がある。アルカン-1，3-ジオールの例はプロパン-1，3-ジオール、ペンタン-2，4-ジオールおよび類似物を包含する。

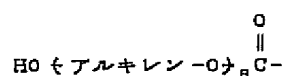
本明細書に用いられている「ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル」なる語は基：



を指す。「ハイドロカルビル オキシカルボニル」は基：

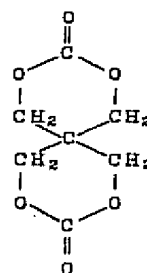


を指し、また「ヒドロキシポリ（オキシアルキレン）オキシカルボニル」は基：



を指す。

本明細書に用いられる「スピロ〔1，3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5，5'-1'，3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕」は基：



を意味する。

本明細書に用いられる環式カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性置換基に対するモル荷とは、反応に用いられる環式カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）のモル荷がこはく酸イミドに含まれている塩基性置換基の理論的数に

基いているということを意味する。従つて一当量のトリエチレンテトラアミン (TBTA) が一当量の無水こはく酸と反応されると生成するモノこはく酸イミドは理論的には3個の塩基性置換を含むことになる。つまり1なるモル荷は1モルの環式カーボネート(またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート)が塩基性置換それぞれに添加されること、またはこの場合3モルの環式カーボネートがTBTA から調製されるモノこはく酸イミド各モルに対するという必要とする。

本発明に用いられる1, 3-ジオキソラン-2-ワンを調製するのに用いられるアルファアルカンジオールは商業的に入手可能であるが、または当技術分野に既知の方法によつて対応するオレフィンから調製することができる。例えば、オレフィンは最初過酢酸または過酸化水素などの過酸と反応され、対応するエポキシドが生成し、ついで酸または塩基触媒下にこれがアルファアルカンジオールへ容易に加水分解される。他の方法においては、オレフィンが最初にジハロ誘導体へハロゲ

ン化され、まず酢酸ナトリウム次に水酸化ナトリウムでの反応により引続いてアルファアルカンジオールまで加水分解される。このように用いられるオレフィンは当技術分野において既知である。

本発明に用いられる1, 3-ジオキサン-2-ワンを調製するのに用いられるアルカン-1, 3-ジオールは商業的に入手可能のものかあるいは標準技法、例えばマロン酸を誘導して調製してもよい。

4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン誘導体および5-ヒドロキシ-1, 3-ジオキサン-2-ワン誘導体は米国特許第4,115,216号の方法におけるグリセロールまたは置換グリセロールを用いることによつて調製することができる。そのように調製された混合物は所望ならば常法に従つて分離することができる。望ましくは混合物がそのまま使われることである。

5, 5-ジヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン-2-ワンは当量のペンタエリスリトールを

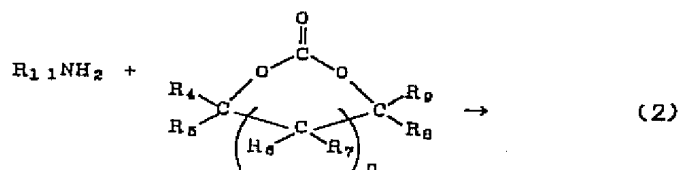
当量のホスゲンかジエチルカーボネート(または類似物)とエステル交換条件下に反応させることによつて調製することができる。

5-ヒドロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキサン-2-ワンは当量のトリメチロールエタンを当量のホスゲンかジエチルカーボネート(または類似物)とエステル交換条件下に反応させることによつて調製することができる。

スピロ〔1, 5-オキサ-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕は当量のペンタエリスリトールと二当量のホスゲンまたはジエチルカーボネート(または類似物)とをエステル交換条件下に反応させることによつて調製することができる。

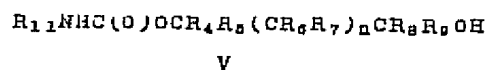
式Iの環式カーボネートが環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を説明するのに用いられる。本発明に用いられる他の環式カーボネートも同様反応することが理解されるべきである。環式カーボネートは、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこは

く酸イミドの第1および第2アミンと反応して2つの型の化合物を生成することができる。最初の場合、第1アミンや幾つかの第2アミンのような非拘束アミンを含む強塩基は当量の環式カーボネートと反応して以下の反応(2)に示されるカルバミン酸エステルを生成する。



IV

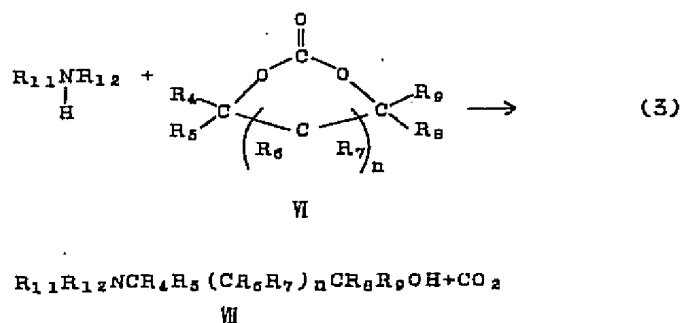
I



V

式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ および $n$ は上記に定義したものであり、 $R_{11}$ はポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの残りの部分である。この反応でアミン置換がカーバメート、Vの生成によつて非塩基性にされている。

第2の場合において拘束第2級アミンのような拘束塩基は当量の同じ環式カーボネートと反応して反応式(3)において下に示されるようにCO<sub>2</sub>を放出してヒドロキシアルキレンアミン結合を生成する。



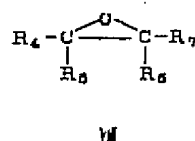
式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$  および  $\alpha$  は上に定義したものであり、 $R_{12}$  はアミンを拘束するアルキルまたはアルキレン結合である。反応(1)のカーバメート生成物と違って、反応(2)のヒドロキシアルキレンアミン生成物はその塩基性を保持している。これらヒドロキシアルキレン

一バメートを反応させることによつて調製される反応生成物は  $\Delta V$  値ゼロを示すはずである。つまり、ポリアミン部分中の塩基性アミンがすべて非塩基性のカーバメートに転換されたのである。

しかし前記したように、トリエチレンテトラアミンおよびテトラエチレンペンタアミン（例えばテトラエチレンペンタアミン-TEPA およびトリエチレンテトラアミン-TETA）のようなアルキレンポリアミンは塩基性窒素量の30%にも満たる第3アミン（ピペラジンなど）を含有する。本発明者はどんな理論にも限定することを望まないけれども、これら第3アミンは、塩基性ではあるけれども、カーボネートとの反応性はないということが値じられている。従つて反応が前記(1)の反応式に従つてのみ進むにしても、最初のAVの約30%のAVが最終生成物に保持され得る。それにしても、製品中のAVが極めて小さくなることは反応生成物中の実質的な部分がカルバミン酸エステルを含有しているという顕著な証拠である。

実験、塩基性窒素それぞれに対して略当量のエ

アミン誘導体、Ⅶ ( $\alpha = 0$  の時) は、式：



の置換エチレンオキサイドをアルキレンまたはアルキルにはくイミドへ添加することによつて生成される物に類似していると信じられている。なお式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は前記に定義された通りである。(例えば米国特許第3,367,943号および第3,377,111号を参照)。

理論的には、第1および第2アミンのみがこはく酸イミドのポリアミン部分に用いられているならば、カーバメート反応が反応(1)に従うか反応(2)に従うかの決定はA<sub>v</sub>(アルカリ値、試料1グラム中のKOH、ミリグラムとして表される塩基の量を指す)を観測することによつて行うことができる。従つて反応がすべて上記(1)に従つて進むならばそれぞれの塩基性窒素に対して当量のカ

チレンカーボネートを添加することは、モノこはく酸イミド(1)、ビスこはく酸イミド(2)およびモノこはく酸イミド(3)に対するA/Vを非常に低下させる。これは、最初の当量エチレンカーボネートの実質的な部分がこはく酸イミドに加えられて、反応(1)を経てヒドロキシハイドロカルビルカルバミン酸エステルを生じていることを示している。

1. こはく酸イミド(1)はトリエチレンテトラアミン(TETA)とポリイソブテニル無水こはく酸(平均分子量  $M_w = 1050$ )との反応生成物でありTETAのポリイソブテニル無水こはく酸に対するモル荷は0.90である。次に希釈油が添加され、約50%濃度の活性物が得られる。
2. こはく酸イミド(2)はテトラエチレンペンタアミン(TEPA)とポリイソブテニル無水こはく酸(平均分子量  $= 1050$ )との反応生成物である。ポリイソブテニル無水こはく酸に対するTEPAのモル荷は0.5であり、ビス-こはく酸イミドを生成させる。希釈油が次に添加され



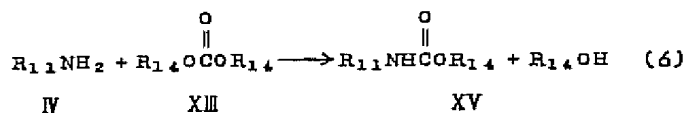


期待される。

ある場合には、これらの反応で生成されたカルバミン酸エステルの比率を増大することが望ましいこともある。これは、温度や環式カーボネートの添加速度のような反応条件を変えること、あるいは第1級アミンを大きな百分率で有するポリアミンを用いることによつて達成することができる。他の方法はアルキル置換（すなわち  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  または  $R_6$  の一つ以上がアルキル基）またはヒドロキシアルキル置換カーボネートを用いることでできる。さらに他の方法は、炭素の環式カーボネートを用いることであろう。

#### B(2) 直鎖式モノ-またはポリカーボネート

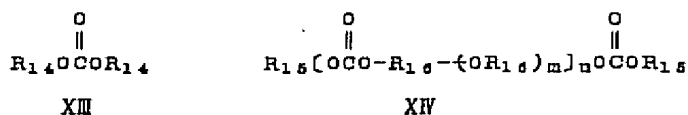
直鎖カーボネートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと反応してカーバメートを生成する。好適な直鎖カーボネートは式 XIII のモノカーボネートと式 XIV のポリカーボネートを共に含む：



（式中、 $R_{11}$  と  $R_{14}$  は前記のように定義されたもの）のように反応すると信じられている。

反応(6)はモノカーボネートをポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと接触させることによつて行われる。反応はモノカーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起すに十分な温度にて行われる。特に約 100℃乃至約 250℃の反応温度が望ましく、約 150℃乃至 250℃の温度が最も望ましい。

反応はきれいに進行することができる。すなわち、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとカーボネートの両方共に適当な比率で、単独でもよく、または酸、塩基またはルイス酸の存在下でもよく、一緒にされ、次いで反応温度で撹拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、3



式中、 $R_{14}$  は炭素原子 1 乃至約 20 個の独立的なヒドロカルビル基で、 $R_{15}$  は炭素原子 2 乃至 20 個のヒドロキシヒドロカルビル基で、 $R_{16}$  は炭素原子 2 乃至 20 個の 2 個のヒドロカルビル基であり、 $m$  は 0 乃至 10 以上の整数であり、 $n$  は 1 乃至 200 の整数である。

望ましくは、 $R_{14}$  は炭素原子 1 乃至 10 個のヒドロカルビルであり、 $R_{15}$  は炭素原子 2 乃至 10 個のヒドロキシヒドロカルビルであり、 $R_{16}$  は炭素原子 2 乃至 10 個の 2 個ヒドロカルビル基であり、そして  $n$  は望ましくは 1 乃至 100 の整数であり、最も望ましくは 1 乃至 10 である。

モノカーボネート、XIII はポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第 1 級または第 2 級アミンと反応し、同時にアルコール、 $R_{14}OH$  を放出しながら以下の反応式(6)：

非化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリンカーボネートを包含する。

別法としては、この反応は希釈剤中で行うこともできる。例えば、この反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にし、次いで反応温度で撹拌することができる。反応の完結後に揮発性成分を追い出すことができる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成した製品に対して不活性であることが望ましく、また効果的な撹拌が可能となるように十分な量で用いることが一般的である。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸または蒸留法を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完結後に系は高温（100℃乃至 200℃）および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

上の方法の他の変換は、アルケニルまたはアル



されて、前記の式Xと同様なヒドロキシポリオキシアルキレン誘導体を生成することができる。

反応(7)はポリカーボネートXIVとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド、IVとの反応を起すに十分な温度で行なわれる。特に、約0℃乃至約250℃の反応温度が望ましく、約100℃乃至200℃の温度が最も望ましい。

反応はきれいに進行することができる。すなわちポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとポリカーボネートがともに適当な比率で一緒にされ、単独でもよくまたは酸、塩基またはLewis酸触媒のような触媒の存在下でもよいが、次いで反応温度で撹拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、三弗化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリンカーボネートを包含する。

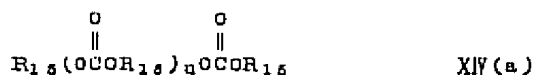
別法としては、反応を希釈剤中で行うことができる。例えば、反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にすることができる。反応完結後揮発性成分を放散することが

至約1:1が望ましいけれども。

反応は一般に0.5乃至10時間以内から完結する。

好適なポリカーボネートは米国特許第4,423,205号に記載のように調製することができる。この特許はポリカーボネートの調製法を教示するものとして本明細書中に参考文献として引用する。

式XIVのポリカーボネートの調製においてエチレングリコール、プロピレングリコールおよび類似物のような好適なヒドロカルビルグリコールの過剰がエステル交換条件下にジエチルカーボネートのようなジヒドロカルビルカーボネートへ添加され、式XIV(a)のポリカーボネート(すなわち $m=0$ )を理論的に製造する。



しかし実際には、炭酸ガスがこの反応中に発生し生成するポリカーボネートも以下に示されるよう

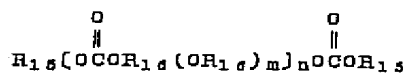
できる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成する製品に対して望ましくは不活性であり、一般には効果的な撹拌を確保するのに十分な量だけ用いられる。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸または蒸留を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完結後に系は高温(100℃乃至250℃)および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

上記の方法の別の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンは流れの順段に添加されるが一方ポリカーボネートは系のより下流側において加えられる、連続流れの系である。

本発明の方法に用いられるポリカーボネートのそれぞれのカーボネート単位の、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン窒素に対するモル比は一般には約0.1:1乃至約5:1の範囲である。もつとも約0.5:1乃

なオキシヒドロカルビルを幾つか含有する。

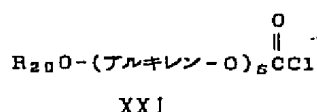
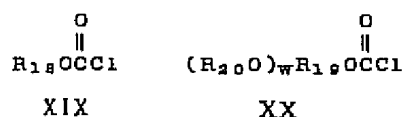


なお式中、 $m$ は一般に0乃至10またはそれ以上の整数であり、ヒドロカルビルは用いられたヒドロカルビルグリコールから誘導されるものである。 $n$ 個のカーボネート単位の間のオキシヒドロカルビル含有量はカーボネート単位毎に異なる。

本発明に使用するのに望ましいポリカーボネートは $R_{15}$ がヒドロキシアルキレン基で、 $R_{16}$ がアルキレン基であつてアルキレンが炭素原子2乃至10個、望ましくは2乃至5個のものである。他の望ましいポリカーボネートは $R_{15}$ が $HO$ -アリール- $R_{17}$ -アリール-で $R_{16}$ が-アリール- $R_{17}$ -アリール-で $R_{17}$ が炭素原子2乃至5個のアルキレンでアリールは $C_6$ 乃至 $C_{10}$ のアリールである。好適なアリールはベンジルおよびナフチルを含む。

## B(3) クロロホーメート

クロロホーメートおよび他のハロホーメートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または第2級アミン窒素と反応しカーバメートを生成する。好適なクロロホーメートは以下の式XIXのヒドロカルビルクロロホーメート以下の式XXのヒドロキシ保護ヒドロカルビルクロロホーメートおよび式XXIのヒドロキシ保護ポリ(オキシアルキレン)クロロホーメート:



ここで式中 $w$ は1乃至6の整数、 $\text{R}_{18}$ は炭素原子1乃至20個のヒドロカルビル、 $\text{R}_{19}$ は炭素原子2乃至20個のヒドロカルビル、 $\text{R}_{20}$ はヒド

ロキシアルキル基、アルキレンは $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ のアルキレン基、そして $s$ は2乃至30、望ましくは2乃至20の整数。

式XIX、XX およびXXIのクロロホーメートは第1級または第2級アミンと反応して以下の反応式(9):

$$\text{R}_{11}\text{NH}_2 + \text{XIX (またはXX またはXXI)} \longrightarrow \text{IV}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{O} & & \\ || & & \\ \text{R}_{11}\text{NHCOR}_{18} & + & \text{HCl} \\ \text{XXII} & & (9) \end{array}$$

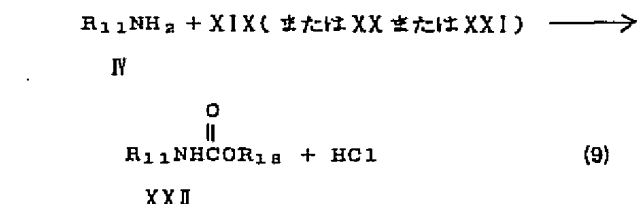
(式中、 $\text{R}_{11}$ と $\text{R}_{18}$ は前に定義した通り)に示されるようにカーバメートを生成する。

反応(9)はクロロホーメートXIX(またはXX またはXXI)をポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド、IVと接触させることによつて行なわれる。反応はそのままかあるいは好適な不活性希釈剤中で行うことができる。好適な希釈剤

はエチルアセテート、トルエン、キシレン、油および類似物を含む。ピリジン、トリエチルアミンおよび類似物のような有機塩基を発生した酸を除去するためにこの反応に添加することができる。しかし、望ましくは、塩基の添加の必要性がなくなるように反応完結後に反応溶液をアルカリ水(pH 8~9)またはアルカリ塩水(pH 8~9)で洗浄することによつて発生した酸が除去されることである。反応は一般に $-78^\circ\text{C}$ 乃至 $50^\circ\text{C}$ 、望ましくは $0^\circ\sim 30^\circ\text{C}$ で行なわれる。しかし、クロロホーメートXX またはXXI が用いられ、保護 $\text{R}_{20}$ 基がトリクロロアセテートである時は、低温、つまり $-78^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$ を用いると副生物が生成するのを防止する助けになるので、この目的のためには望ましい可能性がある。反応は一般には0.5乃至24時間内から完結する。しかし、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアルキル置換基を含有しているならば、反応(9)を十分低い温度で行い、クロロホーメートとヒドロキシ基が反応してカーボネートが

生成することを防止するのが望ましい。一般的には、 $-78^\circ\text{C}$ 乃至 $0^\circ\text{C}$ の温度はこのカーボネート生成を最小限にするのに十分低いものである。いずれにしても、クロロホーメート反応の間ヒドロキシアルキル基からそのようにして生成したカーボネートはこはく酸イミドの第1または第2アミノ窒素と反応するか、あるいはエステル交換条件下でアルコール(例えばエタノール)で生成物を後処理することによつて容易に除去することができる。

水洗浄後、生成物はクロマトグラフィー、蒸留などのような従来の技法によつて、さらに単離することができるが、付加的な単離をすることなく反応(9)に用いることもできる。



生成することを防止するのが望ましい。一般的には、 $-78^\circ\text{C}$ 乃至 $0^\circ\text{C}$ の温度はこのカーボネート生成を最小限にするのに十分低いものである。いずれにしても、クロロホーメート反応の間ヒドロキシアルキル基からそのようにして生成したカーボネートはこはく酸イミドの第1または第2アミノ窒素と反応するか、あるいはエステル交換条件下でアルコール(例えばエタノール)で生成物を後処理することによつて容易に除去することができる。

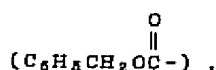
水洗浄後、生成物はクロマトグラフィー、蒸留などのような従来の技法によつて、さらに単離することができるが、付加的な単離をすることなく反応(9)に用いることもできる。

クロロホーメート、XX およびXXI に用いられるヒドロキシ保護基 $\text{R}_{20}$ は、反応条件下でクロロホーメートまたはこはく酸イミドのアミンと反応する官能性を含まないヒドロキシ保護基なら許容できる。好適な保護基はベンジル、カルボベンゾキシ、

生成することを防止するのが望ましい。一般的には、 $-78^\circ\text{C}$ 乃至 $0^\circ\text{C}$ の温度はこのカーボネート生成を最小限にするのに十分低いものである。いずれにしても、クロロホーメート反応の間ヒドロキシアルキル基からそのようにして生成したカーボネートはこはく酸イミドの第1または第2アミノ窒素と反応するか、あるいはエステル交換条件下でアルコール(例えばエタノール)で生成物を後処理することによつて容易に除去することができる。

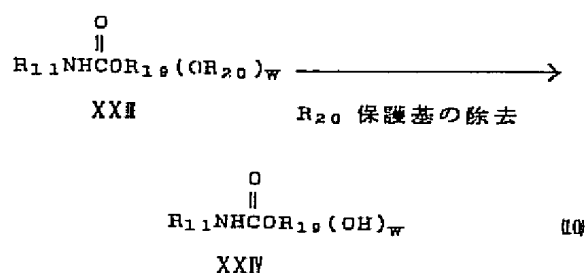
水洗浄後、生成物はクロマトグラフィー、蒸留などのような従来の技法によつて、さらに単離することができるが、付加的な単離をすることなく反応(9)に用いることもできる。

クロロホーメート、XX およびXXI に用いられるヒドロキシ保護基 $\text{R}_{20}$ は、反応条件下でクロロホーメートまたはこはく酸イミドのアミンと反応する官能性を含まないヒドロキシ保護基なら許容できる。好適な保護基はベンジル、カルボベンゾキシ、



トリクロロアセチル  $\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})-$  および類似物を含む。

特定の保護基が何んであるかは、反応(9)の完結後にヒドロキシ基から容易に除去し得るかぎり決して臨界的でない。例えばトリクロロアセチルはアルカリ塩水洗浄(pH 8~9)によつて、またはジアルキルアミンの添加(例えば、反応媒体中へジメチルアミンまたはジ- n -プロピルアミンを)によつて、またはpH 9~10で水を約30%含有するテトラヒドロフランの水溶液によつて、以下の反応(10)：



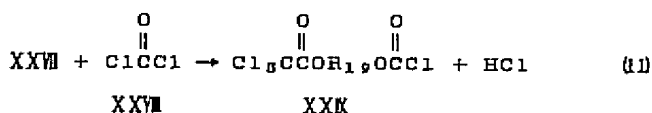
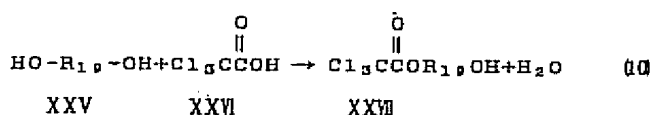
一般に、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドにおける最大カーバメート生成はクロロホーメート対アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの理論的塩基性窒素のモル荷0.7 : 1乃至約1 : 1を採用することによつて得られる。ある場合はクロロホーメートをわずかに過剰にすることによつて反応速度を増大させることができる。

式 XIX の好適なクロロホーメートはホスゲンとの反応によつて対応するアルコールから調製された  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_{20}$  アルキルクロロホーメートを包含する。アルコールは商業的に市販されているものでも、あるいは熟知の技法によつて対応するカルボキシル酸の遊元によつて容易に調製してもよい。

式 XX (w = 1) の好適なクロロホーメートは下記の反応(10)及び(11)に示されるように調製することができる。これらの反応においては保護基  $\text{R}_{20}$  はトリクロロアセチルではあるが、他の好適な保護基も同様に用いることができることも理解される。

に示されるような反応の完結の際に行うことによつて除去することができる。より極端な反応条件(すなわち、より高温またはpH > 9~10)になると生成物の分解が起ることになる。他の  $\text{R}_{20}$  保護基の除去は当技術において周知である。例えばベンジルおよびカルボベンゾキシ保護基は、炭素上のパラジウムのような好適な触媒を用いる水素化によつて容易に除去することができる。同様にカルボベンゾキシ保護基も三弗化酢酸によつて容易に除去される。

付加的なクロロホーメート、XIX、XX、またはXXIが反応に加えられると、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または第2級アミンと反応し、これらをカーバメートへと転化する。望ましくは、少なくとも20%の第1級および第2級アミンをカーバメートへ転化することで、より望ましくは第1級および第2級アミンの少なくとも50%をカーバメートへ転化させることで、最も望ましくは全ての第1級および第2級アミンをカーバメートにすることである。



なお式中、 $\text{R}_{10}$  は前に定義した通りである。

反応(10)は従来のエステル化反応であり、ジオール、XXV を酸 XXVI と一緒にしてモノエステル XXVII を生成させることによつて行なわれる。ジエステルの生成を防止するために、過剰のジオール、XXV が採用される。一般には、酸の当量あたり、1.1乃至4当量のジオール、XXV、望ましくは2当量が反応(10)に用いられる。より大きい過剰分を用いることもできるが、反応は単独でもあるいはトルエンやベンゼン及び類似物のような好適な希釈剤中で用いることもできる。反応中に発生する水は、デイーン-スターク (Dean-Stark) 捕集器によつて容易に除去することができる。製品エ

ステル、XXVIIはクロマトグラフィー、濾過などの従来の技法によつて単離することができる。

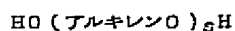
別法としては、モノエステル、XXVIIはグリコールXXVのジエステルを作り次いで一方のエステルをアルコールに加水分解し、モノエステルXXVIIを生成させることによつて調製することもできる。

反応(II)はトルエン、ペンゼンなどのような好適な不活性希釈剤にエステル、XXVIIを添加することによつて行われる。ホスゲン、XXVIIIが次いである時間で系に添加される。一般に過剰のホスゲンが用いられる。特に約1.1～2.5当量のホスゲンがエステル、XXVIIの当量あたりに加えられる。反応は-10℃乃至10℃で行われ、一般には $\frac{1}{2}$ 乃至12時間内で完結する。副生物の生成を防止する必要があるならば、エステル、XXVIIは過剰のホスゲンXXVIIIへゆつくり添加すればよい。クロロホルム、XXIXは蒸留のような常法によつて単離することができるが、望ましくは系を放散して不活性希釈剤を追いだすことであり、こうすることによつて発生した塩化水素ガスも除去される。製

て単離される。

ポリオールは市販のものであるか(グリセロール、ペンタエリスリトール、など)あるいは常法によつて容易に調製することができる。

式XXIのクロロホルムは前記反応(II)と(III)においてポリ(オキシアルキレン)グリコール、XXXを置換することによつて式XXのものから同様に調製することができる。



式中、アルキレンと $n$ は前に定義した通り。

ポリ(オキシアルキレン)グリコール物質、XXXはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、及びペンチレンオキシドのような低級脂肪族オキシドの付加ポリマーであり、重合条件下においてエチレングリコール、プロピレングリコールのようなグリコールを用いて調製される。これらの物質は市販もされており、また容易に調製もし得る。

品XXVIIと残りの希釈剤は次に上記反応(II)にそのまま用いられる。

グリコール、XXVは商業的に市販のものでもよく、あるいは常法によつて容易に調製されたものでもよい。

$w$ が2以上の時、クロロホルム、XXは上記の反応(II)と(III)について同様に調製される。しかし、ポリオールのヒドロキシ基が一つを除いて全部が保護されるべきであるので、これらの反応には過剰のポリオールは必要でないことが法記される。従つて、ポリオールが4個のヒドロキシ基を含有しているならば、それらのうち3個が保護されればよい。これは、トリクロロ酢酸のような価の保護剤を使うことによつて達成され得る。別法としては、最初にテトラエステルを生成させ、次いでこれらエステル基の一つをヒドロキシ基へ加水分解しトリエステルを作ることによつてトリエステルを調製することができる。いずれの場合にしろ、混合物が両方の方法から得られ、所望の製品は常法(つまりクロマトグラフィー)によつ

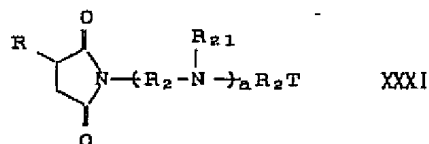
て重合反応において、単独型のアルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシドを用いることができるが、この場合生成物は単独ポリマー、例えばポリ(オキシプロピレン)プロパノールである。しかし、共重合体も等しく満足的なものであり、プロピレンとブチレンオキシドの混合物のようなアルキレンオキシドの混合物とヒドロキシ含有化合物とを一緒にさせることによつて、ランダムコポリマーが容易に調製される。オキシアルキレン単位の塊状重合体も本発明の実施に供するに満足的なポリ(オキシアルキレン)重合体を与える。

一般的に、ポリ(オキシアルキレン)ポリマーはポリマー鎖の長さが異なる化合物の混合物である。しかし、その性質は平均組成、平均分子量によつて代表されるポリマーのそれに極めて近似する。

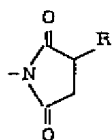
アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアルキル置換基を含んでいないならば、このこはく酸イミドが塩基性窒素を保持しているかぎりクロロアルカノール(例

え、クロロエタノール)の添加によつて本発明の変性にはく酸イミドにヒドロキシアルキル基を導入することができる。クロロアルカノールは塩基性窒素と反応してヒドロキシアルキル基を生成させる。この反応はある程度第4級の窒素生成物を作るが、添加クロロアルカノールの量を限定するような反応条件を制御することによつて最小限に押えることができる。

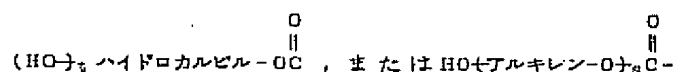
別法としては、ヒドロキシハイドロカルビルカーバメートにはく酸イミドをCO<sub>2</sub>の存在下エボキシドまたはハイドロカルビルヒドロキシクロライドと反応させることによつて調製することができる。従つて、クロロカーバメート、XIX、XX、またはXXI および前記式IIのポリアミノアルケニルまたはアルキルにはく酸イミドを前記の反応において用いることによつて以下の式の化合物が生成される。



(式中、Rはハイドロカルビル、アルキレンで、s および t は上記に定義されたものである)である。ただしTが-NH<sub>2</sub>または



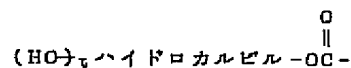
ならばaはゼロでなく、R<sub>21</sub>は



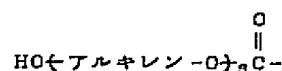
である。

望ましくはRは炭素原子約12乃至100個のアルケニルまたはアルキル; R<sub>2</sub>は炭素原子2乃至6個のアルキレン; aは1乃至6の整数; R<sub>21</sub>は

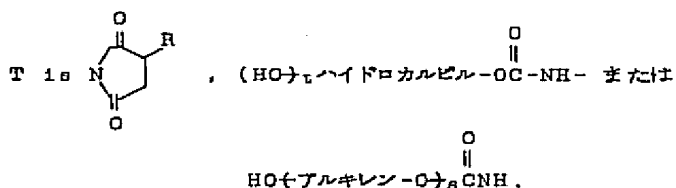
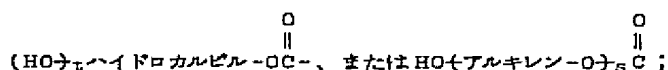
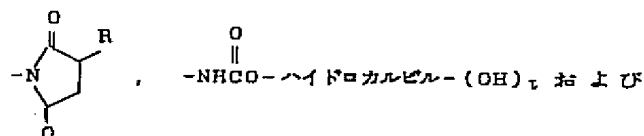
式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基で、R<sub>21</sub>は水素、炭素原子1乃至6個の低級アルキル、炭素原子1乃至6個の低級ヒドロキシアルキル、



(式中、tは0乃至6の整数でハイドロカルビル基は炭素原子2乃至20個のハイドロカルビル基である); および



(式中、アルキレン-OはC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のオキシアルキレン基で、sは2乃至30の整数)であり、aは0乃至10の整数で、またTは-NH<sub>2</sub>、

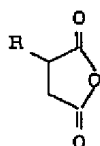


である。

望ましくはtは1乃至6の整数であり、より望ましくは1乃至3、最も望ましくは1である。2個のヒドロキシ基を有する炭素原子はヘミケタールで、容易に水を失ないケトン(またはアルデヒド)を生成する。本発明の目的のためには、tが2以上ならば、ヒドロキシ基は同一の炭素原子上についていない。さらにカーバメートについている炭素原子はヒドロキシで置換されることはあり得ない。なぜならそのようなヒドロキシ置換は出発物質であるアルコールXXV(tが1より大きいならばその対応物)がヘミケタールであることを



要し、これは本発明の範囲ではないからである。  
 本発明のさらに他の面においては、式 V、XVI、  
 XXII のヒドロキシハイドロカルビルカーバメート  
 および類似物は、式：



(式中、Rは炭素原子約10乃至300のアルケ  
 ニルまたはアルキル基)のアルケニルまたはアル  
 キル無水こはく酸で後処理することができる。

反応は一般にヒドロキシハイドロカルビルカー  
 バメートとアルケニルまたはアルキル無水こはく  
 酸とを一緒にすることによつて行われる。反応は  
 そのまゝの液で行うことができるが、望ましくは  
 トルエン、キシレン、油などの不活性希釈剤が用  
 いられる。反応は一般に50°乃至250°C、望ま  
 しくは100~200°C、最も望ましくは150  
 ~180°Cで行われ、一般には1時間以内乃至

時、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこ  
 はく酸イミド添加剤は全組成に対して0.2乃至  
 10重量パーセントの割合で通常存在し、望まし  
 くは約0.5乃至5重量パーセントである。本発明  
 の添加組成物に用いられる潤滑油は潤滑粘度を有  
 する鉱油または合成油でよく、望ましくは内燃機  
 関のクランクケースに用いて好適なものである。  
 クランクケース用潤滑油は約1300センチスト  
 ークス、0°F乃至22.7センチストークス、210  
 °F(99°C)なる粘度を有するのが通常である。  
 潤滑油は合成あるいは天然の源から誘導されたも  
 ののいずれでもよい。本発明の基礎油として用いら  
 れる鉱油は、パラフィン系、ナフテン系、および  
 潤滑油組成物に通常用いられる他の油を含む。合  
 成油は炭化水素合成油および合成エステルを包含  
 する。有用な合成炭化水素油は適当な粘度を有す  
 るアルファオレフィンの液状ポリマーを含む。特  
 に有用なのは1-デセン三量体のようなC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>  
 アルファオレフィンの水素化液状オリゴマーであ  
 る。同様にジドデシルベンゼンのような適当な粘

度24時間内で完結する。反応完結後、系を高温、  
 減圧下に放散し、製品中に存在しているかも知れ  
 ない揮発性成分を除去することができる。

一般には、変性ポリアミノアルケニルまたはア  
 ルキルこはく酸イミド当量あたりアルケニルまた  
 はアルキル無水こはく酸約0.1乃至1.5当量が用  
 いられる。ただし、望ましくは約0.5乃至1.0当  
 量であるが。ある場合にはより多い量(>1.5当  
 量)を用いることがある。

本発明の変性こはく酸イミドはボロン酸または  
 他の同様なボロン化合物との反応により、本発明  
 の範囲の用途を有するボロン化分散剤を生成させ  
 ることができる。ボロン酸に加えて、好適なボロ  
 ン化合物の例は酸化ボロン、ハロゲン化ボロン、  
 ボロン酸のエステルを包含する。一般に変性こは  
 く酸イミドに対して0.1当量乃至10当量のボロ  
 ン化合物を用いることができる。

本発明の変性ポリアミノアルケニルまたはアル  
 キルこはく酸イミドは潤滑油に用いられる時分散  
 清浄剤として有用である。このように用いられる

度を有するアルキルベンゼンも用いることができ  
 る。有用な合成エステルには、モノヒドロキシア  
 ルカノールおよびポリオールは勿論、モノカルボ  
 ン酸およびポリカルボン酸のエステルが含まれる。  
 代表的な例は、ジドデシルアジペート、ペンタエ  
 リスリトールテトラカプロエート、ジ-2-エチ  
 ルヘキシルアジペート、ジラウリルセバケートお  
 よび類似物である。モノおよびジカルボン酸また  
 モノおよびジヒドロキシアルカノールの混合物か  
 ら調製される複合エステルもまた用いることがで  
 きる。

炭化水素油と合成油との混合物もまた有用であ  
 る。例えば、10~25重量パーセントの水素化  
 1-デセン三量体と75~90重量パーセントの  
 150 SUS(100°F)鉱油との混合物は潤滑油  
 のすぐれた基剤となる。

添加剤の濃縮物もまた本発明の範囲である。本  
 発明の濃縮物は約90乃至100重量パーセントの  
 潤滑粘度保持潤滑油と約10乃至90重量パーセ  
 ントの本発明複合添加剤を通常包含する。典型的

には、濃縮物は出荷および貯蔵の際に扱いやすくするために十分な希釈剤を含有する。濃縮物に対する好適な希釈剤は不活性な希釈剤、望ましくは、潤滑粘度の油を包含し、そのため濃縮物は潤滑油組成物を調製するために潤滑油と容易に混ぜ合わされるようになっている。希釈剤として用いられ得るに好適な潤滑油は典型的には  $100^{\circ}\text{F}$  ( $38^{\circ}\text{C}$ ) において約 5 乃至約 500 セーボルトユニバーサルセカンド (SUS) の範囲の粘度を有している。もつとも潤滑油粘度の油も用いることができるが、

本処方に存在してもよい他の添加剤は錆防止剤、泡防止剤、腐食防止剤、金属不活性剤、流動点低下剤、耐酸化剤、および多くの他の周知の添加剤を包含する。

本発明の変性こはく酸イミドを油圧流体、船用クランクケース潤滑剤および類似物の分散清浄剤として用いることもまた考慮されている。そのように用いられる時にはこの変性こはく酸イミドは油に対して約 0.1 乃至 10 重量パーセントの割合で添加される。望ましくは、0.5 乃至 5 重量パー

ノール、ノープタノールおよび類似物のような炭素原子約 3 乃至 8 個の脂肪族アルコールもまた燃料添加剤とともに用いて好適である。濃縮燃料として添加剤の量は通常少なくとも 10 重量パーセントで一般には 70 重量パーセントを越えず、望ましくは 10 乃至 25 重量パーセントである。

以下の実施例は本発明を特定の例に説明するために提供される。これらの実施例および説明は本発明の範囲を限定するようには理解されるべきではない。

#### 実施例

##### 実施例 1

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器、および窒素入口が取付けられた 5 リットルの反応フラスコに 2000 g のこはく酸イミド分散剤組成物 [ポリイソブチニル無水こはく酸 (ポリイソブチニル基は数平均分子量約 950 を有する) 1 モルをトリエチレンテトラアミン 0.9 モルと反応させ次いで希釈油で約 50 % の活性物になるように希釈し  $\text{AV} = 40.9 \text{ mg KOH/g}$  を有する物質を

セントの割合である。

燃料中に用いられる時、所望の清浄力を達成するために必要な添加剤の適当な濃度は、用いられる燃料の型、他の清浄剤または分散剤または他の添加剤などの存在などを含む多くの因子に支配される。しかし一般的には、そして特に所望の態様においては、基材燃料中の添加剤の濃度範囲は、基材燃料当たりこの変性こはく酸イミドが 10 乃至 10,000 重量 ppm、望ましくは 30 乃至 2,000 重量 ppm、そして最も望ましくは 30 乃至 700 重量 ppm である。もし他の清浄剤が存在するならば、より少量の変性こはく酸イミドを用いてよい。

本発明の変性こはく酸イミド添加剤は約  $150^{\circ}$  乃至  $400^{\circ}\text{F}$  の範囲の沸点を有する不活性、安定親油性有機溶媒を用いて燃料濃縮物として処方することができる。望ましくは脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が用いられる。ベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸の芳香族油または芳香族うすめ剤のようなものである。炭化水素溶媒に併用して用いて、イソプロパノール、イソブチルカルビ

得ることによつて調製された] が仕込まれた。この混合物にエチレンカーボネート 352 g が添加された。この反応混合物が攪拌され、 $\text{N}_2$  下で 4 時間  $150^{\circ}\text{C}$  に加熱され、次いで  $175 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、2 mmHg にて 30 分間ストリップされた。AV = 25.5 を有する製品 2020 g が回収された。

##### 実施例 2

5 リットルの反応フラスコに、実施例 1 に記載のこはく酸イミド分散剤組成物 2000 g とエチレンカーボネート 352 g とが添加された。混合物は攪拌され、4 時間、 $\text{N}_2$  下で  $150^{\circ}\text{C}$  に加熱された。生成物が次いで冷却され、希釈剤 400 g で希釈され、 $200^{\circ}\text{C}$ 、10 mmHg にてストリップされた。AV = 25.4 を有し N を 2.13 % 含有する製品 2048 g が回収された。

##### 実施例 3

500 ミリリットル反応フラスコに、こはく酸イミド分散剤組成物 [ポリイソブチニル無水こはく酸 (ポリイソブチニル基は数平均分子量約 950) 1 モルとテトラエチレンペンタアミン 0.87 モル

とを反応させ、次いで希釈油で約50%活性物になるよう希釈し、 $AV=46.3$  当  $KOH/g$  を有する物質を得ることによつて調製されたもの] 100gとが仕込まれた。こはく酸イミドは150°Cまで加温され、エチレンカーボネート29.9gが添加され、混合物は4時間 $N_2$ 下で150°Cにて加熱された。生成物が次いで冷却され、芳香族油、パラフィン油およびナフテン油の混合物である25%炭化水素うすめ液で希釈され、175°C、13mmHgでストリップされた。 $AV=24.3$ を有しNを1.74%含む製品117.5gが回収された。

#### 実施例4

3リットル反応フラスコにこはく酸イミド分散剤組成物〔ポリイソプテニル無水こはく酸(ポリイソプテニル基は数平均分子量約950を有す)1モルとテトラエチレンペンタアミン0.5モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%の活性物に希釈し、 $AV=27.5$ を有する物質を得ることによつて調製される] 1500gが仕込まれた。このこはく酸イミドは170°Cに加温され、エチレン

gが回収された。

#### 実施例7

500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。反応混合物は150°Cにて $N_2$ 下4時間攪拌され加熱された。次いで反応生成物は冷却され、350うすめ剤で希釈され、175°C、100mmHgでストリップされた。 $AV=21.9$ を有しNを1.31%含む製品102.6gが回収された。

#### 実施例8

500ミリリットルフラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物150gとキシレン150mlが仕込まれた。反応混合物は逐流にかけられ、64°Cでキシレン20mlと混ぜられたエチレンカーボネート17.1gが添加された。混合物は $N_2$ 下で4時間逐流された。次いで170°C 50mmHgにてストリップされた。 $AV=23.5$ を有し、Nを1.46%含む製品157.8gが回収された。

#### 実施例9

500ミリリットル反応フラスコに実施例4の

カーボネート17.1gが約5分間に亘つて添加された。この反応混合物が170°C、 $N_2$ 下で4時間攪拌され、 $AV=15.5$ を有しNを1.40%含む製品160.5gが得られた。

#### 実施例5

3リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物1700gが仕込まれた。このこはく酸イミドは $N_2$ 下、170°Cまで加温され、エチレンカーボネート88.5gが添加された。反応混合物は170°Cにて4時間攪拌、加熱された。 $AV=16.0$ を有し、Nを1.32%含む製品170.2gが回収された。

#### 実施例6

500ミリリットルの反応フラスコに実施例5の製品100gが仕込まれた。この分散剤が60°Cまで加温され、そこにホウ酸6.2gが添加された。反応混合物が攪拌され、160°Cにて $N_2$ 下2時間加熱された。次いで175°C、約80mmHgにてストリップされた。 $AV=15.8$ を有し、1.26%のNと1.01%のBを含む製品101.6

こはく酸イミド分散剤組成物150gが仕込まれた。こはく酸イミドは170°Cに加温され、次いでエチレンカーボネート17.1gが65分間にわたつて添加された。反応混合物はさらに3時間170°C  $N_2$ 下で攪拌、加熱された。 $AV=15.9$ を有し1.40%のNを含む製品161.6gが回収された。

#### 実施例10

1リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物500gが仕込まれた。この物質は次いで170°C、5mmHgにストリップされ同拌水1.5gが除去された。次いでエチレンカーボネート56.8gが2分間にわたつて添加され、反応混合物は170°C  $N_2$ 下で4時間攪拌加熱された。 $AV=14.2$ を有し1.36%のNを含む製品535.7gが回収された。

#### 実施例11

5リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物2800gとエチレンカーボネート49.3gとが仕込まれた。次いでこの反応

~~この反応~~混合物が150°C N<sub>2</sub>下で4時間撹拌加熱された。生成物は冷却され450うすめ液600mlで希釈され、210°C 10mmHgまでストリップされた。AV=12.3を有し、1.25%のNを含む製品2952gが回収された。

#### 実施例12

500ミリリットル反応フラスコにポリイソプテニル無水こはく酸(ポリイソプテニル基は数平均分子量約950を有す)の希釈油中の約50%溶液264gとテトラエチレンペンタアミン(ポリアミンの混合物を含有する市販製品)11.8gとが仕込まれた。この反応混合物が窒素下で153°Cに加熱され、1時間撹拌された。次いで16.5gのエチレンカーボネートが添加され、加熱撹拌がさらに2時間続けられた。AV=21.9を有し1.48%のNを含む物質276gが回収された。

#### 実施例13

撹拌機、デーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにエチレンジアミン62gが仕込まれた。60°Cで撹

拌しながらドデシル無水こはく酸(分子量=266)がゆつくり1時間にわたって滴下された。次いでこの混合物は118°Cにて30分間還流され、然るのちに過剰のエチレンジアミンが160°Cで3時間にわたって蒸留分離された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)8.8gが添加された、系は次いで160°Cで3時間加熱された。AV=40およびN=7%を有する製品40.7gが回収された。

#### 実施例14

撹拌機、デーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにドデシル無水こはく酸(分子量=266)26.7gが仕込まれた。120°Cに加熱後テトラエチレンペンタアミン(分子量=189)9.5gが30分間にわたって添加された。この混合物は170°Cで3時間加熱撹拌された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)23.1gが添加された。AV=73およびN=6.09%の製品43.2gが回収された。

#### 実施例15

撹拌機、デーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにポリブテニル無水こはく酸(平均分子量=430)の37%油中溶液68gが仕込まれ、テトラエチレンペンタアミン(分子量=189)9.5gが30分間にわたって添加された。この混合物は170°Cで3時間加熱撹拌された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)26.4gが添加された。この系は170°Cで3時間撹拌された。AV=45およびN=3.8%の製品90.5gが回収された。

#### 実施例16

撹拌機、デーン-スターク捕集器、凝縮器、および窒素入口を備えた500ml三口フラスコにポリブテニル無水こはく酸(平均分子量=1050)の50%油溶液250gが仕込まれた。Dow B-100<sup>®</sup> 重質ポリアミン(平均分子量303で、ダウケミカルコンパニー、ミッドランド、ミシガン州から市販されている)17.9gが30分間に

わたって添加された。その混合物が170°Cで3時間加熱撹拌された。この混合物にエチレンカーボネート52gが添加された。この系は160°Cで4時間撹拌された。AV=27.1およびN=1.9%の製品296.5gが回収された。

#### 実施例17

撹拌機、デーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにポリブテニル無水こはく酸(平均分子量=1400)の50%油溶液140gが仕込まれた。テトラエチレンペンタアミン(分子量=189)4.75gが30分間で添加された。その混合物が170°Cで3時間加熱撹拌された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)13.2gが添加された。この系は3時間170°Cで撹拌された。AV=13.3およびN=1.2%の製品143.6gが回収された。

#### 実施例18

撹拌機、デーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコに実

実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gと1, 3-ジオキサラン-2-ワン13.2gが仕込まれた。その混合物はN<sub>2</sub>下3時間165℃で加熱された。冷却後回収された製品はAV=18.1を有した。

同様に、他のポリアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドも、実施例1~11に用いられたこはく酸イミドの代りに用いて、本発明に有用な変性こはく酸イミドを製造することができる。好的なこはく酸イミドの例は、ポリイソプロペニル無水こはく酸かポリイソブテニル無水こはく酸とビスアミノプロピルエチレンジアミンとの反応生成物および水素化ポリイソブテニル無水こはく酸とテトラエチレンペンタアミンとの反応生成物を包含する。

#### 実施例19

500ml 3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物に3.3gとペンタエリスリトールを過剰のジエチルカーボネートと炭酸カリの触媒的量の存在下に反応させることによつて調製されたペンタエリスリトールカーボネート(スピロ[1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-オキ

2-ワン; 4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4-メチル, 5-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 5-メチル-5-エプロピル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン; 4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-ワン; 4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサラン-2-ワン及びスピロ[1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2-シクロヘキサノン]

サ-2'-シクロヘキサノン]) 46gとが仕込まれた。系はN<sub>2</sub>下175℃まで6時間半<sup>加熱</sup>撹拌され、AV=12.6を有する製品138gが生成された。

#### 実施例20

500ml 3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。系が100℃に加熱され、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワンと5-ヒドロキシ-1, 3-ジオキサラン-2-ワン(グリセロールをジエチルカーボネートの当取と炭酸カリの触媒的量の存在下に反応させ得られた生成物を精製せずに調製されたもの)との混合物7.64gが添加された。系はN<sub>2</sub>下165℃まで3時間撹拌加熱され、N% = 1.48を有する製品104.7gが生成された。

同様に、上記の実施例における手順に従つて以下の環式カーボネートはエチレンカーボネート(1, 3-ジオキソラン-2-ワン)を置換して本発明に有用な<sup>こはく酸イミド</sup>変性を生成させることができる。

4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-ワン;  
4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-

#### 実施例21

直鎖ポリエチレンカーボネートが米国特許第3,248,414号に従つて調製された。撹拌機付鋼製オートクレーブにエチレングリコール12.4g、エチレンカーボネート27.4g、および炭酸カリ0.4gが仕込まれた。温度が200℃まで上げられ、その温度に24時間維持された。容器の圧力は155 psi から1300 psi まで上昇し、少なくとも反応の最後5時間は1300 psi で一定であつた。反応温度が115~120℃に低下され、反応ガスが放出された。反応物は次いで真空下で165~170℃までストリップされ、過剰のエチレンカーボネートを除去した。ヒドロキシ価157を有し、CO<sub>2</sub>を14.9重量パーセント含む製品158.9gが回収された。

#### 実施例22

500ml の3口フラスコに実施例3のモノとこはく酸イミド分散剤組成物80gと実施例21のポリカーボネート20.8gとが仕込まれた。その混合物は窒素下4時間160℃で撹拌加熱され、そ

の結果混合物のA Vは39.8から33.8mg KOH/gへと低下した。混合物は次いでさらに5時間180°Cで加熱されたところ、A Vは28.7 mg KOH/gへと低下した。この混合物は最終的には200°Cで2時間半加熱され、A V=28.4 mg KOH/gを有する製品を与えたが、赤外線分析によれば未反応カーボネートは存在しなかつた。

#### 実施例 2 3

500 mlの3口フラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物100 g、実施例21のポリカーボネート11.8 gおよびP-ジオキサン180 mlが仕込まれた。その混合物は1時間還流され、次いでP-ジオキサンが蒸留で除去された。残りの反応混合物は窒素下で5時間180°C加熱され、次いで5時間半220°Cで温められた。A V=17.6 mg KOH/gを有する製品が回収された。

#### 実施例 2 4

250 mlの3口フラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物46.4 gと一般式

$$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}_2\text{CH}_3$$

と分子量=

るまで溶媒は還流された。実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物46.4 gが次いで添加され、還流がさらに21時間続けられた。次いで反応混合物がストリップされ、ジオキサンが除去され、N<sub>2</sub>下で3時間180~190°Cに加熱された。製品は1.32%のNを含み、A V=10.0 mg KOH/gを有した。

#### 実施例 2 7

3 lの3口フラスコにビスこはく酸イミド(ポリイソブテニル基が致平均分子量950を有するポリイソブテニル無水こはく酸2モルを、テトラエチレンペンタアミン1モルと反応させ、次いで希釈油で約50%活性物に希釈し、A V=27.5を有する物質を得ることによつて調製したもの)1700 gが仕込まれた。ビスこはく酸イミドは窒素雰囲気下で170°Cまでにしてエチレンカーボネート88.5 gが約3分間にわたつて添加された。混合物は170°Cで4時間攪拌された。1.32%の窒素を含みA V=15.7 mg KOH/gを有する製品1762 gが回収された。

20,000~25,000を有するポリカーボネート樹脂(アルドリッチ(Aldrich)ケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州からアルドリッチNo 78,162~5として市販)1.3 gとが仕込まれた。この混合物は窒素下で150°Cまで5時間加熱された。回収された製品はA V=25.3 mg KOH/gの値を有した。

#### 実施例 2 5

250 mlの3口フラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物46.4 gと実施例24に記載のポリカーボネート樹脂5.1 gとが仕込まれた。混合物は3時間半150~160°Cに窒素下で加熱され、次いで、さらに1時間半180~190°Cに加熱された未反応ポリカーボネート樹脂3.15 gを回収した。製品は1.42%のNを含み、A V=16.4 mg KOH/gを有した。

#### 実施例 2 6

500 mlの3口フラスコに実施例24に記載のポリカーボネート樹脂5.1 gとP-ジオキサン100 gとが仕込まれた。すべての樹脂が溶解す

#### 実施例 2 8

500 mlの3口フラスコに実施例27の製品132.6 gとポリイソブテニル無水こはく酸(分子量=1050)76.5 gが仕込まれた。この混合物が160°Cで窒素下で2時間攪拌加熱された。0.85%のNを含有し、A V=8.4を有する製品209.2 gが回収された。

#### 実施例 2 9

3 lの3口フラスコに実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物1500 gが仕込まれた。このこはく酸イミドは窒素雰囲気中で170°Cまで加熱されエチレンカーボネート171 gが8分間にわたつて添加された。この混合物は170°Cで4時間攪拌された。1.41%のNを含み、A V=15.5 mg KOH/gを有する製品1605 gが回収された。

#### 実施例 3 0

500 mlの3口フラスコに実施例29の製品197.2 gとポリイソブテレン無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液40.8 gが仕

込まれた。混合物は170℃に加温され窒素雰囲気下3時間撹拌された。Nを1.17%含みA V = 11.5% KOH/gを有する製品240gが回収された。

#### 実施例31

500mlの三口フラスコに実施例29の分散剤263.2gとポリイソブテニル無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液76.5gが仕込まれた。混合物は窒素下160℃で2時間撹拌加熱された。A V = 10.8% KOH/gを有する製品339gが回収された。

#### 実施例32

500mlの三口フラスコに実施例29の製品197.2gとポリイソブテニル無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液81.6gが仕込まれた。混合物は窒素下170℃で3時間撹拌加熱された。回収された製品279.2gはNを0.98%含みA V = 10.1% KOH/gを有した。

#### 実施例33

500mlの三口フラスコに実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。このこはく酸イミドが160℃まで窒素下で温められプロピレンカーボネート6.7gが添加された。混合物は160℃で4時間加熱撹拌された。ポリイソブテニル無水こはく酸(分子量=1050)67.3gが次いで添加され、さらに2時間160℃で混合物は撹拌された。0.87%のNを含みA V = 7.2% KOH/gを有する製品172.6gが回収された。

#### 実施例36

3gの三口フラスコにモノこはく酸イミド(イソブテニル基が数平均分子量=950を有しており、2.06%のNを含み、A V = 45.1を有しているポリイソブテニル無水こはく酸1モルを0.87モルのTBPAと反応させることによつて調製されたもの)の約43%油溶液1500gが仕込まれた。このこはく酸イミドは窒素下で170℃に温められ、エチレンカーボネート149.6gが添加された。混合物は170℃で2時間撹拌された。Nを1.97%含みA V = 26.0% KOH/gを有する製品1551gが回収された。

#### 実施例37

こはく酸イミド分散剤組成物150gが仕込まれた。このこはく酸イミドは窒素下150℃に温められエチレンカーボネート25.6gが添加された。混合物は4時間150℃に撹拌加熱され、150mlのキシレンが次いで添加され、生成物は170℃、50mm Hgで30分間ストリップされた。1.38%のNを含み、A V = 14.4% KOH/gを有する製品165.1gが回収された。

#### 実施例34

500mlの三口フラスコに実施例33の製品126.8gと、ポリイソブテニル無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液76.5gとが仕込まれた。混合物は窒素下に置かれ160℃で2時間加熱撹拌された。Nを0.86%含み、A V = 7.7% KOH/gを有する製品203.3gが回収された。

#### 実施例35

500mlの三口フラスコに実施例27のビスこはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。このこはく酸イミドが160℃まで窒素下で温め

500mlの三口フラスコに実施例36の製品177.7gとポリイソブテニル無水こはく酸イミド(分子量=1050)の約50%油溶液204.0gとが仕込まれた。この混合は窒素下で160℃に温められ、2時間撹拌された。Nを0.82%含み、A V = 10.3% KOH/gを有する製品381.6gが回収された。

#### 実施例38

500mlの三口フラスコに実施例36のモノこはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。このこはく酸イミドが窒素下で160℃に温められ、エチレンカーボネート21.1gが添加された。混合物は160℃で4時間撹拌され、さらにそれにポリイソブテニル無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液122.4gが添加された。加熱はさらに2時間続けられた。Nを0.92%含み、A V = 10.5% KOH/gを有する製品232gが回収された。

#### 実施例39

窒素入口、機械的撹拌機、および供給漏斗が備

付けられた500ml、3口フラスコに実施例3のモノコはく酸イミド分散剤組成物150gとジエチルカーボネート20.9gとが仕込まれた。反応系は6時間160°Cに加熱された。温度は175°Cへ上昇され、次いで反応系は真空下でストリップされ、揮発分とある程度の希釈油が除去された。 $AV = 42.2$ を有する製品150.5gが回収された。赤外線スペクトルは $1710\text{ cm}^{-1}$ から $1690\text{ cm}^{-1}$ までの間のカーバメートとコはく酸イミド帯を示した。

#### 実施例40

攪拌機と供給漏斗が備付けられた窒素下の100mlフラスコに、実施例27のビスコはく酸イミド分散剤組成物5gが仕込まれた。今度はメチルクロロホルム約1.5gが25°C乃至30°Cの温度で反応系へ1時間にわたってゆつくり滴下された後には、赤外線分析は未反応クロロホルムの存在を示す。反応は発熱であり、系は45°Cから75°Cへ1時間で熱せられ、次いで冷却され、さらに芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混

5gの3口フラスコに実施例36のモノコはく酸イミド分散剤組成物1250gが仕込まれる。然る後に、(1-エイコサノールをホスゲンと反応させて調製された)エイコシルクロロホルム1440gが25°C乃至25°Cの温度で反応系にゆつくり添加される。反応系はこの温度で3時間攪拌され、その後で芳香族、パラフィン、およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液へこの反応液が加えられる。有機液は塩水で洗浄され、次いで揮発物を除去するためにストリップされ、エイコシルカーバメート官能性物質を含む分散剤製品を得る。

#### 実施例43

##### エチレングリコールモノトリクロロアセテートの調製

窒素入口管、機械的攪拌機、およびディーンスターク捕収器が備え付けられた3口フラスコにエチレングリコール37.2g(0.6モル)とトリクロロ酢酸49.0g(0.3モル)とが加えられた。この混合物が150°Cで3.5時間加熱された。水

合物である250炭化水素うすめ液が添加された。この有機物溶液は塩水で洗浄され、塩化炭化水素および未反応クロロホルムが除去され、次いでストリップされ $AV = 5.42$ を有するビスコはく酸イミドのメチルカーバメート誘導体が生成した。

#### 実施例41

3g、3口フラスコに実施例36のモノコはく酸イミド分散剤組成物1250gが仕込まれる。然る後に(1-テトラデカノールをホスゲンと反応させることによつて調製された)テトラデシルクロロホルム276gが20°C乃至25°Cの温度で反応系へゆつくり添加された。反応系はこの温度で2時間攪拌され、その後反応液が芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混合物である250うすめ液へ加えられた。この有機液は塩水で洗浄され、次いで揮発物を除くためにストリップされ、テトラデシルカーバメート官能性を含む分散剤製品を得た。

#### 実施例42

は反応混合物から留出し、ディーンスターク捕収器に集められる。冷却後、粗混合物は塩化メチレン150ml中に溶解され、氷水150mlで3回洗浄された。有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過された。溶媒は真空下に除去され、モノトリクロロアセテートが主製品として得られた。

上記の手順と同様なやり方で調製されたエチレングリコールモノトリクロロアセテートの試料がTLC(薄層クロマトグラフィー)にかけられた。TLCの示すところによると、展開溶媒としてエチルアセテート/石油エーテル $1/5$ および視覚化のためのジクロロメートステンをを用いることによつてモノトリクロロアセテートは $R_f = 0.33$ を有しビストリクロロアセテートは $R_f = 0.67$ を有している。

モノトリクロロアセテートの試料がシリカゲルクロマトグラフィーによつて精製された。粗物質(90.8g)がシリカゲル484g充填のカラムにかけられ、5%エチルアセテート/ヘキサン



で溶出された。モノートリクロロアセテートはこの溶媒系で  $R_f = 0.25$  を有し、58.2 g がシングルスポット物質として得られた。赤外線分析 IR は  $3400\text{ cm}^{-1}$  にヒドロキシ基、 $1765\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル基を示す。核磁気共鳴分析、NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) はデルタ 3.35 で 1 H (-OH)、デルタ 4.0 で 2 H (-CH<sub>2</sub>-O) そしてデルタ 4.55 で 2 H (C-O-CH<sub>2</sub>-C) を示す。ビスートリクロロアセテートもシリカゲルクロマトグラフィーによつて純粋に得られた。IR は  $1770\text{ cm}^{-1}$  でカルボニル基を示し、ヒドロキシ基は検出しなかつた。NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) はデルタ 4.75 にて 4 H (-CH<sub>2</sub>-O) のみを示した。

#### 実施例 4.4

##### エチレングリコールモノートリクロロアセテートのクロロホーメートの調製

エチレングリコールモノートリクロロアセテート 14.5 g、0.07 モルがトルエン 100 ml 中に溶解され、過剰のホスゲンが数時間溶液中を注意深く通過された。(反応はよく通気された覆いの中で行われ、未反応ホスゲンおよび HCl ガスを除

##### ド、保護クロロホーメートのビスこはく酸イミドとの反応

(a) エチレングリコールモノートリクロロアセテートのクロロホーメート、3.9 g (0.0144 モル) がトルエン 20 ml 中に溶解された。ビスこはく酸イミド分散剤組成物 (ポリイソブテニル基が数平均分子量約 950 を有するポリイソブテニル無水こはく酸 1 モルをテトラエチレンペンタアミン 0.5 モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中約 50 % の活性物とし、 $AV = 29.7$  および窒素含有量 1.51 % なる物質を得ることによつて調製されたもの) 20.3 g がトルエン 25 ml 中へ溶解された。両液とも塩水-水浴を用いて  $0^\circ\text{C}$  以下 (約  $-2^\circ\text{C}$ ) に冷却された。液は次いで機械的攪拌機および乾燥管が取り付けられた 500 ml フラスコへ一緒にそそがれた。反応液は強い攪拌で混ぜあわせられ、 $0^\circ\text{C}$  以下で 40 分間維持され、ついで室温までもどるようになされた。

(b) 室温で数時間攪拌後、反応液 65 ml がトリクロロアセテート基を除くために分離ロート中の

去するために KOH 洗浄器が用いられた)。反応は出発物質がすべてなくなるまで TLC で計測された。反応終了後、窒素ガスが溶液中に気泡状に通され、未反応のホスゲンを除去した。クロロホーメートを含有するトルエン溶液は以降の反応に用いることができる。

エチレングリコールモノートリクロロアセテートのクロロホーメートの試料が上記に略々記載された手順に準じて調製され、TLC にかけられた。クロロホーメートはエチルアセテート/ヘキサン = 1/3 を溶媒として用いると (ジクロメートによる視覚化)  $R_f = 0.6$  にて TLC において新しいシングルスポットとして現われる。クロロホーメート/トルエン溶液の一部がストリップされた。IR は  $1770\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル (トリクロロアセテートおよびクロロホーメート) を示し、ヒドロキシ基は示さない。NMR はデルタ 4.7 に広い 4 H singlet を示す。

#### 実施例 4.5

##### ヒドロキシエチルカーバメート変性こはく酸イミ

ヘキサン 130 ml および 1 N NaOH 65 ml 中へ加えられた。この混合物は間欠的に 30 分間振られた。相分離後、有機層は塩水で数回洗浄され、無水硫酸マグネシウムで乾燥され、濾過され、ストリップされ、 $AV = 18.4$  を有する標題の製品が得られた。この物質の赤外線スペクトルは  $3400\text{ cm}^{-1}$  にヒドロキシ基帯および  $1710\text{ cm}^{-1}$  から  $1690\text{ cm}^{-1}$  にこはく酸イミドおよびカーバメート帯を含んでいる。

(c) 別法としては、トリクロロアセチル基は以下のようにして除去することができる。

上記の (a) からの試料 5 ml がヘキサン 10 ml とジエーパチルアミン約 0.25 ml 中へ加えられた。然る後に、この溶液は一夜室温で 50 ml フラスコ中で攪拌され、次いで 40 分間  $40^\circ\text{C}$  まで熱せられ、さらに室温で 2 時間続けられた。分別部分がついで除去され、ストリップされた。この試料の赤外線分析の示したところによれば、トリクロロアセチル基は除去されていた。反応混合物は次いで塩水で数回洗浄され真空下でストリップされ上

記(b)で製造されたものと全く同一な製品が得られた。

#### 実施例 4 6

(a) エチレンジグリコールモノトリクロロアセテートのクロロホーメート、1.7 gが25 mlのトルエン中に溶解された。(ドデシニル無水こはく酸1モルをジエチレントリアミン0.5モルと反応させてビスこはく酸イミドを生成させることによつて調製された)ビスこはく酸イミド3.8 gがトルエン35 ml中に溶解された。両液とも塩-氷-水浴を用いて0℃以下(約-2℃)に冷却された。これらの液は機械的攪拌機および乾燥管付フラスコに一緒に流し込まれた。反応溶液は強い攪拌で混ぜられ、0℃以下に40分間保たれ次いで室温にまで戻された。反応完結後、反応液は真空下でストリップされ、粗製品を得た。この製品はシリカゲル80 g、展開溶媒としてアセテート/ヘキサン比1:1を用いるカラムクロマトグラフィーによつて精製され、ビスこはく酸イミドのトリクロロアセチルエチルカーバメート3.7 gを回収し

され、生じたグリセロールのジ(トリクロロアセテート)はシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによつて精製される。

#### 実施例 4 8

##### グリセロールジ(トリクロロアセテート)のクロロホーメートの調製

グリセロールジ(トリクロロアセテート)36.1 gがトルエン200 ml中に溶解され、過剰ホスゲンが数時間この溶液に注意深く通過させられる。(反応はよく通気された覆いの中で行われ、未反応ホスゲンとHClガスを除去するためにKOH洗浄器が用いられる)。反応は出発物質がすべてなくなるまでTLCで計測される。反応完結後、窒素が溶液を気泡状に通され未反応ホスゲンが除去され、標題の製品を含むトルエン溶液が得られる。

#### 実施例 4 9

グリセロールジ(トリクロロアセテート)のクロロホーメートがトルエン200 ml中に溶解される。モノこはく酸イミド分散剤組成物(ポリイソブテニル基が数平均分子量約950を有するポリ

た。赤外分析は $1770\text{ cm}^{-1}$ にトリクロロアセチル基帯、 $1710-1690\text{ cm}^{-1}$ にこはく酸イミドとカーバメート帯を示す。

(b) 上記(a)の製品1 gが、トリクロロアセテート基を除くためにヘキサン20 mlと1 N NaOH 10 mlへ加えられた。混合物は間欠的に混合された相分離後、有機相は塩水で数回洗浄され、無水硫酸マグネシウムで乾燥され、濾過され、ストリップされ、標題の化合物が得られた。

#### 実施例 4 7

##### グリセロールジ(トリクロロアセテート)の調製

窒素入口管、機械的攪拌機およびディーン・スターク捕集器が備えつけられた3 lフラスコにグリセロール92 gとトリクロロ酢酸326.8 gが加えられる。この混合物は150℃で3.5時間加熱される。水は反応混合物から留出し、ディーン・スターク捕集器に集められる。冷却後、粗混合物は塩化メチレン150 ml中に溶解され、氷水150 ml中で3回洗浄される。有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過され、溶媒は真空中で除去

イソブテニル無水こはく酸1モルをテトラエチレンペンタアミン0.87モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中の約50%活性物とすることによつて調製されたもの)300 gがトルエン200 ml中に溶解される。両液は氷の入った塩水浴を用いて0℃以下(約-2℃)に冷却される。機械的攪拌機および乾燥管が備えられた2 lフラスコにこれらの液が一緒に流し込まれる。反応液は強い攪拌で混ぜ合わされ、0℃以下で40分間保たれ次いで室温に戻される。数時間室温で攪拌後、反応混合物65 mlがトリクロロアセテート基を除去するために分離漏斗中のヘキサン130 mlと1規定NaOH 65 mlに加えられる。混合物は間欠的に30分間振られる。相分離後、有機層は塩水で数回洗浄され、無水硫酸マグネシウムで乾燥され、濾過され、ストリップされ、モノこはく酸イミドのジヒドロキシプロピルカーバメート誘導体が得られる。

#### 実施例 5 0

窒素入口管、機械的攪拌機およびディーン・ス

ターク捕集器が備えつけられている3口フラスコに、ポリエチレングリコール（平均分子量＝600－ウイスクンシン州、ミルウォーキー、アルドリッチケミカルカンパニーからアルドリッチ20,240-1として市販）3.6gとトリクロロ酢酸4.9gとが加えられる。混合物は150°Cで3.5時間加熱される。水は反応混合物から留出し、デーン・スターク捕集器に集められる。冷却後粗混合物は塩化メチレン150ml中に溶解され、氷水150mlで3回洗浄される。有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過され、溶媒は除去され、ポリエチレングリコールモノトリクロロアセテートが得られ、シリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによつて精製される。

実施例44, 45, 46, 48および49に略記された手続きに従つて、ポリエチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルムが調製され、次いで、本発明のこはく酸イミドと反応され、さらに保護基が取りはずされて、塩基性窒素の一つ以上がヒドロキシポリオキシエチレ

な野外試験走行の型を模擬するものである。油の添加剤の有効性は、0から10段階でスラッジおよびワニス沈積物に対する保護性の度合いで測定される。0は真黒で10はワニスまたはスラッジ沈積がないことを示す。結果は表Ⅱに示される。

こはく酸イミド分散剤、過塩基カルシウムフエネート、20ミリモル、過塩基カルシウムスルホネートとして30ミリモル、第一アルキル亜鉛ジチオホスフェートとして0.16gの亜鉛、および非分散性エチレン－プロピレン共重合体VI改良剤を含み、SAE 10W40オイルとなる処方油において諸比較がなされた。

表Ⅱ

実施例の6gこはく酸イミドを含む処方物	平均 <sup>4</sup> ワニス	平均 <sup>4</sup> スラッジ
実施例4の 最初のこはく酸イミド	4.8	9.5
実施例 4	5.6	9.5
実施例 5	6.8	9.5
実施例 11	7.4	9.6
二つの試験結果の平均		

ンカーバメントへ転化されたこはく酸イミドが生成される。

実施例43-50の手順に従つて以下のアルキレングリコールがエチレングリコールと置換することができる：

1, 3-プロピレングリコール；1, 3-ブタンエジオール；1, 4-ブタンエジオール；1, 4-ペンタンエジオール；1, 5-ペンタンエジオール；1, 6-ヘキサエジオール；1, 9-ノナンエジオール；1, 10-デカンエジオール；1, 2-オクタデカンエジオール；1, 2-ヘキサデカンエジオール；ペンタエリスリトール及びグルコース。

#### 実施例51

本発明の異つた変性こはく酸イミドを含有する処方油が（ASTMのキャンディデイト（candidate）テストに従つて）シーケンスV-D試験法で試験された。この方法はフォード2.3リットル、4気筒ピント（Pinto）エンジンを用いる。この試験方法は低速、低温の「発進と停止」の市内走行と普通の高速道路走行との組合わせを特徴とする苛酷

#### 実施例52

幾つの場合においては、スパーク点火エンジンには優れた結果を与えるこはく酸イミドも、ジーゼルエンジンには望ましくない性能を与えることがある。しかし、本発明の変性こはく酸イミドは以下に報告されるようにこはく酸イミドに対比されるジーゼルエンジン分散特性を与える。本発明の組成物はキャタピラー1-02試験法で試験された。この方法では、径5- $\frac{1}{8}$ インチ×行程6- $\frac{1}{2}$ インチを有する1気筒ジーゼルエンジンが以下の条件で運転される：タイミング（BTDC度）、8；ブレーキ平均有効圧力（psi）、141；ブレーキ馬力、42；1分間当りBtu、5850；スピード、1800RPM；空気圧、53インチ水銀（絶対）；入口空気温度、255°F；出口水温、190°F；および燃料中の硫黄0.4%、12時間の運転後にそれぞれクランクケースから十分な量の油が排出され、新しいオイル1クォートを追加できるようにされる。本発明の潤滑油組成物の試験において、1-02試験は60時間行われる。

指定時間の終りに、エンジンは分解され清浄性が測定される。これらの結果は以下に報告されている。値が小さい方はより清浄なエンジンを示す。

これらの試験に用いられる基剤油は亜鉛ジヘキドロカルビルジチオホスフェート 18 ミリモル／キログラム、過塩基カルシウムフェネート 36 ミリモル／キログラムおよび分散剤の表に規定の量を含むミッドコンテナント基剤 SAE 30 オイルである。

試験結果… 1 - 02 キャタピラー試験 (60 時間)

実施例の 6% 分散剤	頂部溝の 充填度%	荷重平均 全デメリット (WTD)
実施例 1 の 最初のこはく酸イミド	63±15 <sup>a</sup>	259±51 <sup>a</sup>
実施例 1 <sup>b</sup>	67	241
実施例 1	75	289

<sup>a</sup>7 つの試験結果の平均

代理人 浅 村 皓

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 10 M 133/56		2115-4H
// C 10 N 30:04		8217-4H
40:00		B-8217-4H

優先権主張 ⑫1985年4月12日⑬米国(U S)⑭722939

## 手続補正書(自発)

昭和60年 8月30日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第160021号  
(昭和60年7月19日付特許願)

## 2. 発明の名称

変性こはく酸イミド

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名

シエブロン リサーチ コンパニー

## 4. 代理人

住 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大塚ビルヂング331

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村

## 5. 補正命令の日付

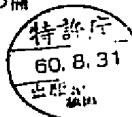
昭和 年 月 日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

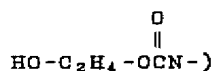
明細書の特許請求の範囲の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり



## 2. 特許請求の範囲

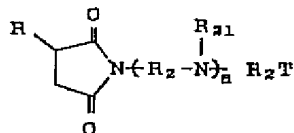
- (1) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (2) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのハイドロカルビル基が炭素原子を2乃至20個含む特許請求の範囲第1項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (3) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基がヒドロキシ基を1乃至6個含む特許請求の範囲第2項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (4) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基が2-ヒドロキシエチルカーバメート(例えば、



- である特許請求の範囲第3項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (5) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (6) 前記ハイドロカルビル オキシカルボニルのハイドロカルビル基が炭素原子1乃至20個を含有する特許請求の範囲第5項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (7) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (8) 前記ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルのポリ(オキシアルキレン)が2乃至30個の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ オキシアルキレン単位を含む特許請求の範囲第7項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (9) 前記アルケニルまたはアルキル基部分が $\text{C}_{20}$

～C<sub>100</sub> アルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第1、5または7項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

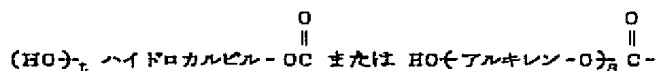
⑩ 式：



(式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基；R<sub>2</sub>は炭素原子2乃至10個のアルキレン；R<sub>21</sub>は水素、炭素原子1乃至6個の低級アルキル、炭素原子1乃至6個の低級ヒドロキシアルキル；



(式中、tは0乃至3の整数であり、またヒドロカルビル基は炭素原子2乃至20個のヒドロカルビル基)；および



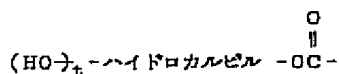
である)である)のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

⑪ Rが炭素原子20乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第10項の化合物。

⑫ R<sub>2</sub>が炭素原子2乃至6個のアルキレンである特許請求の範囲第10項の化合物。

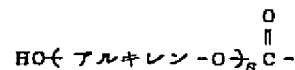
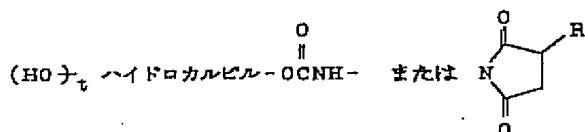
⑬ nが1乃至6の整数である特許請求の範囲第12項の化合物。

⑭ R<sub>21</sub>が

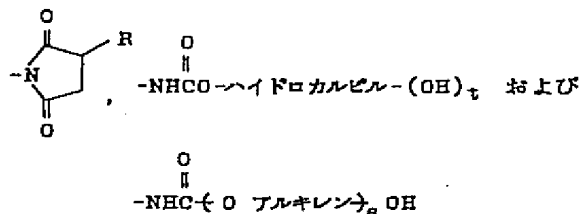


でtが1である特許請求の範囲第13項の化合物。

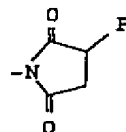
⑮ Tが



(式中、アルキレン-OはC<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>のオキシアルキレンでsは2乃至20の整数)であり、nは0乃至10の整数で；Tは-NH<sub>2</sub>，



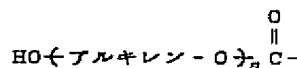
(式中、R、ヒドロカルビル、アルキレン、sおよびtは前に定義した通りで、ただしTが-NH<sub>2</sub>または



ならばnはゼロでなく、少なくともR<sub>21</sub>の一つは

である特許請求の範囲第14項に記載の化合物。

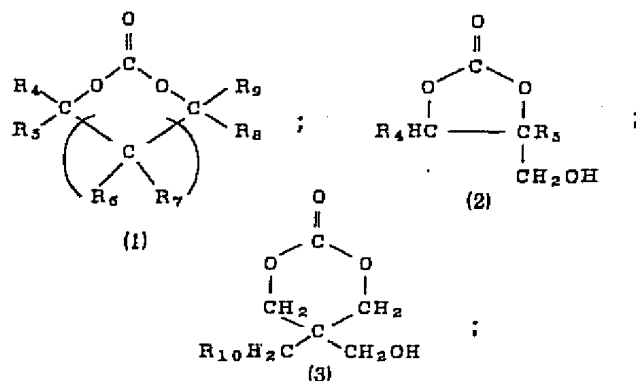
⑯ R<sub>21</sub>が

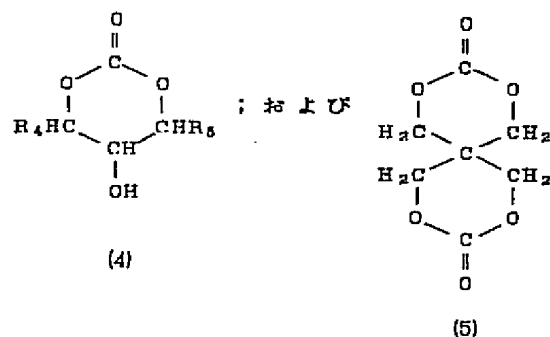


である特許請求の範囲第13項に記載の化合物。

⑰ 少なくとも一個の第一または第二アミンを含むアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを環式カーボネートと反応させるに足る温度で反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

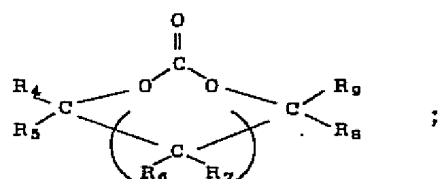
⑱ 環式カーボネート



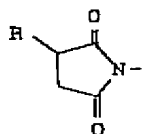


(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は水素または炭素原子1～2個のアルキルから独立的に選ばれ； $R_{10}$  はヒドロキシまたは水素で；また  $n$  は0乃至1の整数) から成る群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

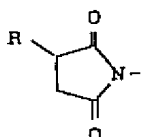
09 環式カーボネートが



(式中、 $R$  は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基で； $R_2$  は炭素原子2乃至10個のアルキレンで； $R_3$  は水素または炭素原子1乃至6個の低級アルキルで； $a$  は0乃至10の整数で；また  $W$  は  $-\text{NH}_2$  または基：



(式中  $R$  は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基である) を代表する) を環式カーボネートと反応させること、ただし、 $W$  が



ならば  $a$  はゼロでなく、 $R_3$  の少なくとも一つが水素であることを特徴とする方法によつて調製される製品

である特許請求の範囲第18項に記載の方法で調製される製品。

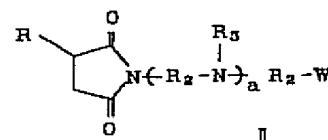
01  $n$  がゼロで  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  が水素で、また  $R_9$  は水素またはメチルである特許請求の範囲第19項に記載の方法で調製される製品。

02 反応が0°乃至250°Cで行われる特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

03 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル荷が約0.2:1乃至約10:1である特許請求の範囲第21項に定義される製品。

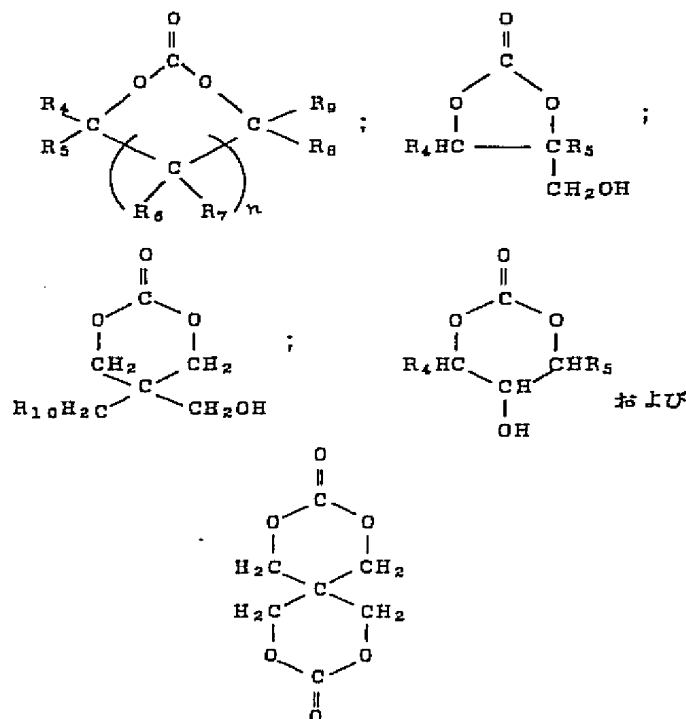
04 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル荷が約2:1である特許請求の範囲第22項に定義の製品。

04 式Ⅱ：



05  $R$  が炭素原子12乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第24項に定義される製品。

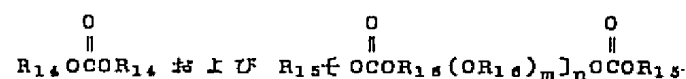
06 環式カーボネートが、



(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は水素または1乃至2個の炭素原子のアルキル基から独立的に選ばれ； $R_{10}$  は水素かヒドロキシであり；また  $n$  は0乃至1の整数)より成る基から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第25項に記載の製品。

例 ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに反応を起させるに十分な温度で直鎖モノ-またはポリカーボネートと接触させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

例 前記直鎖モノ-またはポリカーボネートが



(式中、 $R_{14}$  は独立的に炭素原子1乃至20個のヒドロカルビルで； $R_{15}$  は炭素原子2乃至20個のヒドロキシヒドロカルビルで； $R_{16}$  は炭素原子2乃至20個の2価のヒドロカルビル基で； $m$  は0乃至10以上の整数であり；また  $n$  は1乃至200の整数である)から成る基から選ばれる

に分散性を賦与するに有効な量より成ることを特徴とする潤滑油組成物。

例 潤滑粘度を有する少量の油と、特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物大部分より成ることを特徴とする潤滑油濃縮物。

例 ガソリン範囲の沸点の炭化水素、および特許請求の範囲第1、4、5、6、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物10乃至10,000 ppmから成ることを特徴とする燃料組成物。

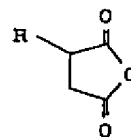
例 30乃至90重量パーセントの不活性安定親油性有機溶媒と10乃至70重量パーセントの特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物とから成ることを特徴とする燃料濃縮物。

例 (a)反応を起させるに十分な温度でアルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと接触させること、(b)次いで反応を起させるに十分な温度で上記(a)の生成物と環式カーボネートとを接触

ことを特徴とする特許請求の範囲第27項の方法によつて調製される製品。

例 反応が0°乃至250°Cで行われる特許請求の範囲第28項の方法によつて調製される製品。

例 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、および27項のいずれかに定義される化合物を



(式中、 $R$  は炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル)と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

例 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、27および30項のいずれかに定義される化合物をホウ酸と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

例 潤滑油粘度を有する油および特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに定義される化合物

させることよりなることを特徴とする特許請求の範囲第17項の変性こはく酸イミドの連続調製方法。

例 アルケニルまたはアルキル基が炭素原子約10乃至300個を含むポリオレフィン重合体から誘導されることを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の方法。

例 ポリアミンがアミン窒素原子2〜12個および炭素原子2〜24個を含むポリアルキレンポリアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第37項に記載の方法。

例 環式カーボネートがエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第38項に記載の方法。